



Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants

Nejib Abidi

► To cite this version:

Nejib Abidi. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie), 2015. Français. NNT : 2015STRAH005 . tel-01222041

HAL Id: tel-01222041

<https://theses.hal.science/tel-01222041>

Submitted on 29 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE EN COTUTELLE

Présentée par

ABIDI Nejib

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Géochimie de l'Environnement

Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants

Soutenance, le 01 avril 2015

Composition du jury :

Malika AYADI-TRABELSI	Faculté des Sciences de Bizerte	Directeur de thèse
Joëlle DUPLAY	EOST Strasbourg	Directeur de thèse
Fadhila DARRAGI	Faculté des Sciences de Tunis	Rapporteur externe
Patrick ROUSSEAU	Université de Poitiers	Rapporteur externe
Amane JADA	IS2M Mulhouse	Examineur
Younes KADRI	Faculté des Sciences de Tunis	Examineur
Gerhard SCHÄFER	EOST Strasbourg	Examineur

À mon père

À ma mère

À mes frères et ma sœur

À tous ceux qui me sont chers

Je commence par remercier DIEU d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de cette thèse de doctorat.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés grâce à une collaboration entre le Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) sous la direction de Joëlle Duplay, chargée de recherches au CNRS, et le laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE) sous la direction de Malika TRABELSI-AYADI, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte. Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueilli au sein de leur équipe et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Elles m'ont constamment éclairé de leurs connaissances. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'elles m'ont témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de mon travail de recherche. J'ai pu apprécier pendant ma thèse leurs grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à madame Dalila Ben Hassen Chehimie, Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte et directrice du Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE), pour son aide, ses conseils et ses qualités humaines.

Je suis honoré que Madame Fadhila DARRAGI, Professeur à l'université de Tunis El Manar, et Monsieur Patrick ROUSSEAUX, Professeur à l'université de Poitiers, aient accepté d'être les rapporteurs de ce travail, et que Messieurs

Younes KADRI, Professeur à l'Université de Tunis El Manar, et Gerhard SCHÄFER, Professeur à l'Université de Strasbourg, Monsieur Amane JADA chargée de recherches à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse, aient accepté de juger ces travaux de recherche. Je les remercie sincèrement de l'intérêt qu'ils y ont porté.

Mes sincères remerciements vont également à Emna ERRAIS, assistante à la Professeur à la Faculté des Sciences de Bizerte et à Fadhila AYARI, Maitre-assistante à l'Institut préparatoire aux études d'ingénieur de Bizerte, pour leur aide et leurs conseils tout au long de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Amane Jada chargé de recherches à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M), pour sa précieuse aide et sa grande disponibilité tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier particulièrement Amélie Aubert, Fabienne Huber, Jean-Luc Cézard, Sophie Gangloff, Colin Fourtet, Raymonde Baltenweck-Guyot, pour leur précieuse aide et leur grande disponibilité.

Je voudrais également remercier toute l'équipe du Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg et du laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes chers parents, à mes frères, à ma sœur, à toute ma famille et à tous mes amis pour leurs encouragements qui ont constitué une aide précieuse.

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les pollutions aqueuses et leur traitement

I.1. Evaluation de la pollution	6
I.2. Les effluents textiles	9
I.3. Généralités sur les colorants	13
I.3.1. Définition	13
I.3.2. Classifications des colorants	13
I.3.2.1. Classification chimique.....	14
I.3.2.2. Classification tinctoriale	15
I.4. Toxicité de certains colorants synthétiques	17
I.5. Nécessité de traiter les effluents textiles	18
I.5.1. Pourquoi les rejets textiles sont dangereux ?	18
I.5.1.1. Les dangers évidents	18
I.5.1.2. Les dangers à long terme	19
I.5.2. Actions curatives : Traitements des colorants	19

Chapitre II : Généralités sur les argiles

I. Les argiles	23
I.1. Définition et origine	23
I.2. Structure et classification des minéraux argileux	23
I.2.1. Structure des minéraux argileux	23
I.2.2. Classification des minéraux argileux	25
I.2.2.1. les minéraux phylliteux.....	26
I.2.2.2. les minéraux fibreux.....	29
I.2.2.3. les minéraux interstratifiés	29
I.2.3. Propriétés des minéraux argileux	30
I.2.3.1. Surface spécifique	31

I.2.3.2. Hydratation	32
I.2.3.3. Propriétés colloïdales -charges de surface	33
I.2.3.3.1. Notion de couche diffuse	35
I.2.3.3.2. Concept de potentiel Zêta	39
I.2.3.3.3. Notion de la mobilité électrophorétique	40
I.2.3.4. Capacité d'échange cationique CEC.....	41
I.2.3.5. Comportement thermique des argiles	43
I.2.4. Description de quelques minéraux argileux.....	44

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

I. Définition de l'adsorption.....	47
II. Description du mécanisme d'adsorption	48
III. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	49
III.1. Nature de l'adsorbant	49
III.2. Influence de l'adsorbat	50
III.3. Dimension des pores	50
III.4. Surface spécifique	50
III.5. Influence de la Température.....	50
III.6. Influence du pH.....	50
IV. Principaux types d'isotherme d'adsorption.....	51
V. Modèles d'isothermes.....	52
V.1. Isotherme de Langmuir	52
V.2. Isotherme de Frundlich :.....	53
V.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R).....	54
V.4. Isotherme de Harkins-Jura.....	55
V.5. Isotherme de Halsey	55
VI. Cinétique d'adsorption.....	56
VI.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	56
VI.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	56
VI.3. Modèle de la diffusion intra particule	57
VI.3.a. Coefficient de diffusion.....	57
VI.3.b. Modèle d'Elovich.....	58

VII. Etude thermodynamique	58
----------------------------------	----

Partie II : Matériels et Méthodes

Chapitre IV : Méthodes de caractérisation

I. Méthodes de caractérisation des adsorbants	61
I.1. Granulométrie laser.....	61
I.1.1 Principe et but	61
I.1.2. Mode opératoire	61
I.2. La diffraction des rayons X.....	62
I.3. Analyses chimiques	64
I.3.1. Spectrométrie de fluorescence X (FX)	65
I.3.2. Spectroscopie d'émission en torche à plasma (ICP).....	66
I.3.2.1. Principe	66
I.3.2.2. Préparation des échantillons	66
I.4. Spectroscopie infrarouge (IR).....	67
I.4.1. Principe	67
I.4.2. Mode opératoire	67
I.5. Capacité d'échange cationique (CEC).....	68
I.5.1. Définition	68
I.5.2. Mesure de la CEC par la méthode de Mantin	68
I.6. La surface spécifique	69
I.6.1. Mesures de la surface spécifique par la méthode au bleu de méthylène (BM).....	69
I.6.2. Mesures de la surface spécifique par la méthode (BET)	70
I.7. Mesure du potentiel zêta par zétamétrie	71
I.8. Mesure de charges de bords des argiles par titrage potentiométrique	72
I.9. Mesure du potentiel d'écoulement.....	75
I.9.1. Principe de la mesure	75
I.9.2. Principe de l'appareil : Mutek PCD03.....	76
II. Méthode de dosage des colorants en solution-des effluents	76

II.1. Analyses des effluents	76
II.2. Quantification des colorants avant et après adsorption	76
II.3. Principe Spectométrie UV visible	76
III. Méthodologies des expériences d'adsorption et de désorption	77
III.1. Expériences de type «batch »	78
III.2. Influence de la concentration initiale de la solution.....	79
III.3. Influence du pH.....	79
III.4. Influence de la température	80
III.5. Influence du temps de contact	80
III.6. Influence de la concentration de sel ajouté	80
III.7. Influence des additifs	80

Chapitre V : Matériels

I. Adsorbants	81
I.1. Analyse granulométrique	82
I.2. Analyse minéralogique	83
I.3. Composition chimique	83
I.4. Caractérisation des argiles par spectroscopie infrarouge (Fouchana, Tabarka et Grombalia)	84
I.5. Capacité d'échange cationique (CEC)	85
I.6. Surface spécifique (Ss)	85
I.7. Le sable de Fontainebleau.....	86
II. Les effluents de teinturerie en Tunisie	86
III. Les colorants	87
IV. Les additifs.....	90

Partie III : Résultats et discussions

Chapitre VI : Décoloration des effluents totaux par les argiles de Fouchana et de Tabarka

I. Prélèvement et conservation des échantillons de l'effluent teinturier	92
II. Présentation des travaux-Résultats-Discussion.....	92
III. Conclusion.....	101

Chapitre VII : Adsorption-désorption du colorant RR 120 par l'argile de Fouchana –naturelle et de Fouchana modifiée organophile

I. Synthèse de l'argile organophile.....	102
I.1. Échange sodique	102
I.2. Échange par HDTMA	104
I.2.1.Généralités sur les différentes familles de tensioactifs	104
I.2.2. Tensioactifs cationiques.....	104
I.2.3.Mode opératoire del'échange par HDTMA	104
II. Résultats.....	106
III.Conclusions	122

Chapitre VIII : Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

I. Adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles sans ajout d'additifs.....	125
I.1. Influence de la concentration du colorant sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la Palygorskite.....	125
I.2. Influence de la concentration du colorant sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, et la Kaolinite KGa-2	127
I.3. Influence du temps de contact et de la force ionique sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite.....	129

I.4. Influence du temps de contact et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR 120 par KGa-2.....	133
I.5. Influence du pH sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite	135
I.6. Influence du pH sur l'adsorption du colorant RR 120 par KGa-2	138
I.7. Influence de la température sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite.....	139
I.8. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	146
I.9. Cinétiques d'adsorption	149
II. Adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles en présence d'additifs	150
II.1. Isothermes d'adsorption du colorant RR120 sur les différentes types d'argiles en présence de l'additif CHT Catalase.....	157
II.2. Expériences d'adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur le sable.....	159
III. Expériences de désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles de Fouchana et Tabarka et le sable.....	161
IV. Analyse moléculaire du surnageant après adsorption du colorant RR 120 sur la kaolinite standard KGa-2... ..	163
V. Conclusion.....	164
VI. Publication dans «Journal of Colloid Science and Biotechnology »	165

Chapitre IX : Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

I. Variation de la mobilité électrophorétique des argiles avant et après adsorption en fonction du pH.....	179
II. Titrage potentiométrique	186
II.1. Effet des ions indifférents (NaCl) sur la variation de charge de surface en fonction du pH	186
II.2. Points de charge nulle apparents.....	187
III. Potentiel d'écoulement des particules du colorants RR 120 et de l'additif CHT Catalase	190
IV. Analyse par spectroscopie infrarouge de l'argile Fouchana avant et après adsorption de RR 120 avec et sans additifs.	192

V. Processus d'adsorption	205
Conclusion générale.....	213
Bibliographies	218
Annexes	234

Figure 1 : Eléments structuraux: les tétraèdres et les octaèdres (Caillère et al., 1989).....	24
Figure 2 : Agencement des Tétraèdres et des Octaèdres (Caillère et al., 1989).....	24
Figure 3: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques (Driests et Tchoubar, 1990)	26
Figure 4 : Schéma d'une sépiolite	29
Figure 5 : Exemples de structures interstratifiées	29
Figure 6 : Structure et texture des argiles (Elsass, 2005)	30
Figure 7 : Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules (Velde, 1995).....	31
Figure 8 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses (Nadeau et Patent, 1985), (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par déshydroxylation forme des molécules d'eau.	33
Figure 9 : Influence du pH du milieu sur la capacité d'échange des minéraux argileux	34
Figure 10 : Charge de surface des minéraux argileux (Schroeder, 2002).	34
Figure 11 : Modèle de Gouy-Chapman (Steinberg et al., 1979)	37
Figure 12 : Modèle de Stern (Steinberg et al., 1979)	38
Figure 13 : Modèle triple couche (Steinberg et al., 1979).....	39
Figure 14 : Structure de la kaolinite (Phan, 1974)	44
Figure 15 : Structure de l'illite (Grim, 1968)	45
Figure 16 : Structure d'une smectite (Grim, 1968)	46
Figure 17 : Modèle structural des chlorites (Grim, 1968).....	46
Figure 18 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Adamson et Bowden, 1978).....	49
Figure 19 : Principaux types d'isotherme d'adsorption (Sposito, 1984).....	51
Figure 20 : Exemple d'un spectre en énergie du rayonnement fluorescent d'un échantillon. ..	65
Figure 21 : Formule chimique du bleu de méthylène BM (Kipling et Wilson, 1960).	69
Figure 22 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible	77
Figure 23 : Carte de localisation des argiles utilisées dans cette étude.....	82
Figure 24 a: Structure de colorant RR 120.....	87
Figure 24 b: Structure de colorant RR 84	88

Figure 24 c: Structure de colorant RB 160.....	88
Figure 24 a: Structure de colorant DB 291	89
Figure 25 : Structure d'hexadecyl triméthylammonium de bromure $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+$ $(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	105
Figure 26 : Schéma représentant le processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na^+) et les ions alkylammoniums.....	106
Figure 27 : Quantités de colorant adsorbé (q_e) par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite, en fonction de la concentration initiale de colorant RR 120 (C_e)	126
Figure 28 : Quantités de colorant adsorbé (q_e) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction de la concentration initiale de colorant DB 291 (C_e).....	126
Figure 29 : Quantités de colorant adsorbé (q_e) par les argiles de Tabarka et KGa-2, en fonction de la concentration initiale de colorant RR120 (C_e).....	128
Figure 30a : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Grombalia	130
Figure 30b : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Tabarka.	130
Figure 30c : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Fouchana	131
Figure 30d : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par la palygorskite	131
Figure 30e : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant DB 291 par l'argile de Tabarka.	131
Figure 30f : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant DB 291 par l'argile de Fouchana.	132
Figure 31 : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du RR 120 par KGa-2 et l'argile de Tabarka.	134
Figure 32 : Influence du pH sur l'adsorption de colorant rouge RR120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite.....	136
Figure 33 : Influence du pH sur l'adsorption de colorant DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka	136
Figure 34 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant rouge RR 120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite.....	140
Figure 35 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant bleu DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka	140

Figure 36a : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par l'argile de Tabarka	152
Figure 36b : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par l'argile de Fouchana	153
Figure 36c : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par l'argile de Fouchana	153
Figure 36d : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par la Palygorskite.....	153
Figure 36e : Effet des additifs sur l'adsorption de DB 291 par l'argile de Fouchana	154
Figure 36f : Effet des additifs sur l'adsorption de DB 291 par l'argile de Tabarka.....	154
Figure 37 : Isotherme d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite en présence de CHT Catalase.....	158
Figure 38 : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par le sable.....	160
Figure 39 : Effet des additifs sur l'adsorption de DB 291 par le sable	160
Figure 40 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de RR 120 pour le sable, en fonction des additifs.....	162
Figure 41 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de DB 291 pour le sable, en fonction des additifs.....	162
Figure 42 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de RR 120 pour l'argile de Fouchana, en fonction des additifs	162
Figure 43 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de DB 291 pour l'argile de Fouchana, en fonction des additifs	163
Figure 44 : Variation de la mobilité électrophorétique de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH.....	188
Figure 45 : Variation de la mobilité électrophorétique de Grombalia la palygorskite avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH	189
Figure 46 : Variation de la mobilité électrophorétique de la palygorskite avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH.....	189
Figure 47 : Variation de la mobilité électrophorétique de l'argile de Tabarka avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH.....	190
Figure 48 : Variation de la mobilité électrophorétique de KGa-2 avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH.....	190
Figure 49 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction du pH, des argiles avant adsorption de RR 120.....	191
Figure 50 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction du pH, des argiles après adsorption de RR 120	191
Figure 51 : Courbe de titrage de KGa-2 avant et après adsorption du colorant RR 120.....	192

Figure 52 : Courbe de titrage de l'argile de Fouchana après adsorption du colorant RR 120 en présence de CHT Catalase et en présence du mélange de tous les additifs	193
Figure 53 : Courbes des densités des charges en fonction du pH pour les argiles de Tabarka, Fouchana, Grombalia et la kaolinite standard KGa-2	194
Figure 54 : Courbe de titrage du colorant RR 120 par CHT Catalase.....	197
Figure 55 : Courbe de titrage de l'argile de Fouchana par le mélange RR 120-CHT Catalase	198
Figure 56a : Spectre IR de RR 120, et de l'argile Fouchana avant et après adsorption de RR120.....	199
Figure 56b : Spectre IR de RR 120, du Bactosol et l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120	200
Figure 56c : Spectre IR de RR 120, de Duralkan et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120	201
Figure 56d : Spectre IR de RR 120, de Meropan et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120	202
Figure 56e : Spectre IR de RR 120, de CHT Catalase et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120	203
Figure 56f : Spectre IR de RR 120, de Cotoblanc et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120.....	203
Figure 56g : Spectre IR de RR 120, du Kollasol, et de l'argile de Fouchana après adsorption de RR120.....	204
Figure 56h : Spectre IR de RR 120, du mélange des additifs, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120.....	205
Figure 57 : Schéma d'adsorption du colorant RR 120 sur un feuillet de smectite	206
Figure 58 : Schéma d'adsorption du colorant RR 120 sur un feuillet de la kaolinite	206
Figure 59 : Représentation schématique des interactions -colorant RR 120-CHT Catalase..	207
Figure 60 : Représentation schématique des interactions dans le système argile de Fouchana-colorant RR120-additif CHT Catalase	208
Figure 61 : Représentation schématique des interactions -colorant RR 120-Kollasol	209
Figure 62 : Représentation schématique des interactions dans le système argile de Fouchana-colorant RR120-additif Kollasol	210
Figure 63 : Représentation schématique des interactions-colorants-Bactosol	211
Figure 64 : Représentation schématique des interactions dans le système argile de Fouchana-colorant RR120-additif Bactosol	212

Tableau 1 : Classification des composés de l'effluent suivant leur taille (Sperandio, 1998).	5
Tableau 2 : Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique (Bassompierre, 2007).	7
Tableau 3 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents.	11
Tableau 4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Guivacrch, 2004).	12
Tableau 5 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Vulliet , 2002, Parra et al., 2001).	19
Tableau 6 : Classification des minéraux argileux (Decarreau, 1990).	28
Tableau 7 : Valeurs de la surface spécifique des grandes familles argileuses.	31
Tableau 8 : Capacités d'échanges des ions des minéraux argileux	43
Tableau 9 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Adamson et Bowden, 1978)	49
Tableau 10 : Résultats de la mesure de la CEC par l'éthylène diamine de cuivre II.	89
Tableau 11 : Surface spécifique par la méthode (BM) et la méthode de (BET)	90
Tableau 12 : Caractéristiques physiques et chimiques des additifs de teinture de textile.	94
Tableau 13 : Tensioactifs cationiques : X^- , désigne le contre-ion, les plus courants étant Br^- , Cl^- , ...	110
Tableau 14 : Taux de décoloration de RR 120 et DB 291 par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana, et la palygorskite, pour une concentration initiale de colorant de 25 mgL^{-1} ...	133
Tableau 15 : Pourcentage de décoloration (DB 291) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction de temps et de la force ionique, ...	138
Tableau 16 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite en fonction de temps et de la force ionique.	139
Tableau 17 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par KGa-2 en fonction de temps et de la force ionique.	141
Tableau 18 : Pourcentage de décoloration de RR 120 en fonction du pH par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la Palygorsite	144
Tableau 19 : Pourcentage de décoloration (DB 291) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction du pH.	144
Tableau 20 : Pourcentage de décoloration de RR 120 en fonction du pH par KGa-2 et l'argile de Tabarka.	144

Tableau 21 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite en fonction de la température	147
Tableau 22 : Pourcentage de décoloration de DB 291 en fonction de la température par les argiles de Fouchana et Tabarka	148
Tableau 23 : Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du colorant rouge RR 120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite	149
Tableau 24 : Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du colorant bleu DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka.....	149
Tableau 25 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant rouge RR120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite	150
Tableau 26 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant bleu DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka	151
Tableau 27 : Données de la littérature sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorants anioniques par les argiles naturelles	152
Tableau 28 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption pour le colorant rouge RR 120.....	153
Tableau 29 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption pour le colorant bleu DB 291	154
Tableau 30 : Paramètres cinétiques des différentes argiles utilisées dans l'adsorption des colorants	156
Tableau 31 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite en fonction de la nature des additifs.....	157
Tableau 32 : Pourcentage de décoloration (DB 291) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction de la nature des additifs.....	158
Tableau 33 : Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption du colorant RR120 sur les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la Palygorsite en présence de CHT Catalase	164
Tableau 34 : Points de charge nulle apparents des argiles avant et après adsorption -PZNPC : pH au point de densité de charge nulle pour chaque force ionique.....	195
Tableau 35 : Potentiel induit du colorant RR 120, de CHT Catalase et du mélange RR 120-CHT Catalase	197

Am : aire de la surface de la molécule de Bleu de Méthylène (BM) estimée à $125 \text{ \AA}^2$
A et B : paramètres d'isotherme de Harkins-Jura
C_é : concentration résiduelle à l'équilibre (mg L^{-1})
C : constante caractéristique du système gaz- solide étudié (sans dimension).
S_{BET} : surface externe de l'échantillon ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
C_i : concentration initiale du colorant (mg L^{-1})
CEC : capacité d'échange cationique en méq/100g
C_s : solubilité du soluté
DCO : demande chimique en oxygène ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)
DBO : demande biochimique en oxygène ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)
E_a : énergie d'activation (joule mol^{-1})
E : champ électrique appliqué (V cm^{-1})
e : charge élémentaire
K_o : constante de vitesse globale (min^{-1})
K : constante de distribution de sorption
k₁ : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})
K₂ : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo- deuxième-ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_F : constante de Freundlich
K_H : constante du Halsey
K_L : constante d'équilibre de Langmuir
K_{int} : constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)
K' : constante de vitesse d'adsorption
m : masse de l'adsorbant (g)
M_f : quantité absorbée en milliéquivalent de BM par 100 g d'argile
n : facteur d'hétérogénéité (isotherme de Freundlich)
N_a : nombre d'Avogadro ($6,0224 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
NtK : azote totale de Kjeldahl (mg L^{-1})
p : pression d'équilibre (kPa)
p₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kPa)
PEH : plan externe d'Helmholtz
PIH : plan interne d'Helmholtz
Pt : phosphore totale (mg L^{-1})
PZNPC : point de charge nulle apparent
q_e : quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant (mg g^{-1})
q_H : charges de bords
q_{m DR} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores
R : pourcentage de décoloration (%)
R : constante des gaz parfaits $8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
S_s : surface spécifique totale en $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
SM : matières en suspension (mg L^{-1})
t : temps (min)
T : température (°K)
V : volume de la solution (L)
v : vitesse maximale ($\mu\text{m s}^{-1}$)
V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L).

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat

Z : charge de l'ion en valeur absolue

α : taux d'adsorption initiale en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

β : constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g mg^{-1})

β : constante reliée à l'énergie d'adsorption

θ : taux de recouvrement

ε : potentiel de polanyi

σ_0 : densité de charge superficielle

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2)

ΔG : variation d'enthalpie libre de Gibbs (kJ mol^{-1})

ΔS : variation d'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ζ : potentiel zêta

η : viscosité de la solution (Pa s)

ε : constante diélectrique du milieu ($\varepsilon = 78,5$ pour l'eau)

μ°_A, μ°_B : potentiels chimiques standards des électrodes

μ_e : mobilité électrophorétique ($\mu\text{m cm V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Ψ_A, Ψ_B : potentiels électriques

Introduction générale

L'industrie textile fait partie des nombreuses industries grosses consommatrices d'eau, et utilise des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer les textiles naturels ou synthétiques. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux (Rana et al., 2004 ; Ali et Sreekrishnan, 2001). En effet, certains colorants se fixent plus ou moins efficacement sur les supports textiles malgré l'emploi d'agents fixateurs. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées, chargées en molécules organiques et autres produits chimiques. Or, la majorité des colorants synthétiques sont difficilement biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour la santé humaine et pour l'environnement si ces molécules polluantes se retrouvent dans les effluents puis dans les milieux naturels. De ce fait, les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont de plus en plus sévères et obligent les industriels à utiliser des traitements de plus en plus coûteux pour dépolluer leurs effluents de façon à respecter les normes de rejet. En outre, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur n'est généralement pas toxique, si les teneurs en molécules organiques restent dans la limite de la norme autorisée. Or, les effluents traités efficacement pourraient constituer une ressource en eau et être réutilisés dans l'irrigation, ou dans l'industrie. En effet, la préservation des ressources en eau est un enjeu capital dans tous les pays de la zone méditerranéenne à climat semi-aride voire aride, où l'agriculture nécessite l'utilisation de grandes quantités d'eau. C'est pourquoi la dépollution et la décoloration des effluents des industries textiles est une problématique majeure à résoudre pour contribuer à la gestion durable des ressources en eau de ces pays. Il est donc primordial de limiter le plus possible la contamination des effluents en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

En général, il existe deux grandes méthodes d'épuration pour traiter et décolorer des effluents des industries textiles (Pokhrel et Viraraghavan, 2004 ; Henze, 2001 ; Thompson et al., 2001):

(i) la première consiste à séparer les effluents les plus chargés pour les envoyer vers un pré-traitement primaire spécifique (par exemple un procédé physico-chimique), et les effluents peu colorés vers un traitement secondaire biologique (par exemple du lagunage ou de la biofiltration) qui va assurer la dépollution chimique. Le pré-traitement (en général, un

procédé de coagulation/floculation suivi d'une étape de séparation) permet d'éliminer la pollution particulaire (MES) et/ou dissoute (MO), afin d'abattre le maximum de pollution. L'effluent ainsi pré-traité est alors envoyé vers le traitement biologique à culture bactérienne libre ou fixée (selon les techniques employées) qui va «terminer» la dépollution afin d'atteindre les normes de rejets admissibles.

(ii) la deuxième méthode consiste à compléter la première ligne classique de traitement par une étape complémentaire (dite de traitement tertiaire) pour laquelle plusieurs techniques sont proposées, comme les procédés d'oxydation de la couleur (ozonation, procédés d'oxydation avancée), les méthodes électrochimiques (électrocoagulation, oxydation anodique), les procédés membranaires (ultrafiltration) et l'adsorption.

La technique d'adsorption semble être bien adaptée à l'industrie textile à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques (Robinson et al., 2001; Garg et al., 2003). Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. L'adsorbant le plus largement utilisé dans ce contexte est le charbon actif. Cependant, son coût onéreux, notamment pour les pays en développement (Bousher et al., 1997; Attia et al., 2003) a incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux biologiques tel que les pelures d'orange et de banane (Annadurai et al., 2002), les coquilles d'œufs (Koumanova et al., 2002), les sous-produits agricoles (Robinson et al., 2002) et les argiles (Al Ghouti et al., 2003).

Les argiles pourraient constituer des produits alternatifs intéressants, car elles sont peu coûteuses, disponibles, et ont un fort potentiel d'adsorption de molécules organiques et d'éléments traces métalliques. Cependant, leur capacité d'adsorption est faible dans des conditions naturelles, lorsqu'il s'agit d'anions ou de molécules anioniques fréquemment utilisées en teinturerie. Ceci peut être amélioré en traitant les argiles par des tensioactifs ou des acides, et en changeant ainsi leur charge de surface. Pourtant, des travaux antérieurs ont montré le potentiel de dépollution d'effluents teinturiers par des argiles naturelles non traitées ou modifiées (Errais et al., 2010 ; 2011 ; Krishn et al., 2000 ; Li et Bowman, 2001). Ce constat est intéressant dans une optique durable de dépollution par l'argile, c'est-à-dire en intégrant non seulement l'aspect environnemental mais aussi l'aspect économique. En effet, l'amélioration des capacités d'adsorption de colorants anioniques par les argiles nécessite des traitements qui ajoutent un coût et une pollution, comme par exemple le traitement acide, ou

par l'hexadecyltriméthyl-bromure-ammonium (HDTMA-bromure) pour rendre l'argile organophile, et dont la toxicité vis-à-vis des organismes est avérée (Hrenovic et Ivankovic, 2007). L'utilisation d'argiles non traitées présenterait donc de multiples avantages.

Beaucoup de travaux ont été dédiés à l'adsorption de colorants cationiques ou neutres sur les argiles, et quelques travaux sur l'adsorption de colorants anioniques sur des argiles modifiées ou traitées. Mais à ce jour, très peu d'études se sont penchées sur l'adsorption de colorants anioniques par les argiles non traitées. Par ailleurs, quelques travaux seulement ont concerné l'adsorption d'effluents totaux par les argiles, mais aucune ne s'est penchée sur l'effet sur la décoloration par l'argile, des additifs présents avec les colorants dans l'effluent.

Cette étude est la première à s'intéresser au système colorant-additif-argile. Cependant, un grand nombre de colorants, d'additifs et autres produits chimiques sont présents dans un même effluent, ce qui fait qu'il est difficile d'être exhaustif et de considérer tous les cas de figure du point de vue du choix des systèmes. C'est pourquoi, ce travail n'est qu'une première approche, où il est tenté de déterminer les interactions et les processus d'adsorption pour quelques systèmes colorant-additif-argile.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier les effets combinés des colorants anioniques et neutres avec les produits chimiques auxiliaires, sur le processus d'adsorption, lors du traitement des effluents teinturiers par l'argile naturelle. Il s'agira de comprendre comment interagissent les colorants avec les additifs dans l'effluent, puis avec l'argile lors de la décoloration, et de décrire les processus potentiels mis en jeu lors des interactions. Pour identifier les paramètres clés favorisant l'adsorption de colorants par l'argile, des tests d'adsorption/désorption en batch ont été menés en utilisant des argiles de natures différentes, des effluents réels, des effluents synthétiques associant des colorants et des additifs, et pour plusieurs systèmes argile-colorant-additif, en faisant varier les conditions physico-chimiques (force ionique, pH, température).

L'étude des interactions mises en jeu lors de l'adsorption s'est faite à partir des différents résultats d'adsorption et de désorption, par une caractérisation des propriétés de surface des argiles avant et après adsorption, l'utilisation des techniques de spectrométrie infra-rouge et de masse, et la modélisation des isothermes d'adsorption.

Structure du mémoire

Le mémoire s'articule en trois grandes parties : la synthèse bibliographique, la présentation des matériels et méthodes utilisés, les résultats obtenus et les interprétations.

Partie I : Synthèse bibliographique

Cette première partie en trois chapitres comprend :

- une synthèse bibliographique sur les pollutions aqueuses (en particulier les effluents textiles en Tunisie et les colorants), et leur traitement,
- une présentation des argiles et de leurs propriétés physico-chimiques les plus significatives,
- une synthèse bibliographique sur le phénomène d'adsorption, la description du mécanisme d'adsorption, les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption, et les isothermes d'adsorption.

Partie II : Matériels et Méthodes

Dans cette deuxième partie sont détaillées les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des matrices solides et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude. Suit, une étude minéralogique plus approfondie des matériaux choisis (argiles de Fouchana, Grombalia et Tabarka) avec en dernier, une partie dédiée à l'étude des expériences d'adsorption et de désorption

Partie III : Résultats et interprétations

Cette partie comporte quatre chapitres :

Chapitre I : Décoloration des effluents totaux par les argiles de Fouchana et de Tabarka

Chapitre II: Synthèse de l'argile organophile et expériences d'adsorption et de désorption du colorant RR 120 par Fouchana naturelle et organophile

Chapitre III : Expériences d'adsorption et de désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles (Grombalia, Tabarka et Fouchana), les argiles standards (la kaolinite et la palygorskite) et le sable, en présence ou non d'additifs.

Chapitre IV : Caractérisation du processus d'adsorption des colorants sur les différents types d'argiles.

Partie I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur les pollutions aqueuses et leur traitement

I.1. Evaluation de la pollution

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique). Ainsi, par exemple, les polluants sous forme particulaire provoquent entre autre une augmentation de la turbidité de l'eau et un envasement. La plupart des effluents pollués sont des mélanges très complexes dont la composition varie suivant leur provenance industrielle, agricole ou urbaine. L'évaluation de la pollution est donc basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent.

La classification la plus immédiate de ces composés est de les répertorier en fonction de leur taille (Tableau 1).

Tableau 1 : classification des composés de l'effluent suivant la taille de leur particule (Sperandio, 1998)

classification	Diamètre des particules (µm)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	<0,08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose),...
Colloïdale	0,08 - 1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires,...
Supra colloïdale	1 – 100	Matières fines en suspension, visibles à l'œil nu, Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, flocs bactériens, macroprotéines
Particule	>100	Composés grossiers	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, flocs bactériens, macroprotéines

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales :

- *Les matières biodégradables* : elles sont dégradées par les micro-organismes, et peuvent être structurées en deux groupes :

- ✚ Matières rapidement biodégradables : composées de substances solubles, elles sont directement assimilées par les bactéries ;

- ✚ Matières lentement biodégradables : composées de substrats particuliers formés par un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles. Ces matières sont soumises à certains processus intermédiaires avant d'être assimilées par les populations bactériennes.

- *Les matières non biodégradables* : ces substances inertes ne subissent aucun phénomène biologique de transformation. Elles peuvent être de nature aussi variée que des métaux lourds ou des composés issus de la mortalité des micro-organismes par exemple.

Les polluants nécessitant un traitement biologique sont d'une part les matières carbonées ou organiques biodégradables qui constituent de loin la première cause de pollution des ressources en eau et, d'autre part, les matières azotées qui sont principalement présentes dans les eaux usées urbaines ou industrielles de type agro-alimentaire. Leurs conséquences sur le milieu naturel sont :

- pour les matières carbonées ou organiques (qui ont la particularité commune de posséder au moins un atome de carbone), d'être polluantes lorsque leur quantité dépasse la capacité d'auto épuration naturelle du milieu récepteur. En effet, la dégradation de ces substances (oxydation par des micro-organismes) provoque une consommation d'oxygène au détriment des organismes aquatiques. Nous noterons également l'existence de matières inorganiques carbonées pouvant être dégradées ;

- pour les matières azotées qui sont des éléments nutritifs, d'entraîner la prolifération d'algues et de végétaux aquatiques, ce qui génère le phénomène d'eutrophisation. La présence de phosphates et des nitrates dans l'eau accélère ce phénomène.

La structure chimique des polluants permet de distinguer les matières organiques des matières inorganiques selon le Tableau 2.

Tableau 2 : Classification des composés de l'effluent suivant leur nature chimique
(Bassompierre, 2007)

Classification	Caractérisation	Exemple des composés
Matière organique	Possède au moins un atome de carbone non lié à un atome d'hydrogène	Hydrate de carbone, protéine, matières grasses huiles, pesticides, phénols, azote organiques...
Matière inorganique ou minérale	ne contient pas de carbone	Métaux lourds, azote ammoniacal, nitrates et nitrites, phosphates, sulfates, chlorures, carbonates...

La caractérisation de ces composés au sein de l'effluent s'effectue grâce à des mesures globales de la pollution (Boudrant, 1994). Les matières en suspension, les matières organiques et les composés azotés. Elles définissent un « équivalent » de la pollution commune à tous les composés de l'effluent. Ces caractéristiques sont également utilisées pour définir les seuils de rejet en milieu naturel. Le corollaire de ces mesures globales est une imprécision de principe puisque la même valeur numérique de mesure peut être obtenue par une infinité de combinaisons différentes.

Les matières en suspension :

- *Matières En Suspension (MES)* : les MES représentent l'ensemble des matières solides et colloïdales floculées, organiques ou minérales, contenues dans une eau et pouvant être retenues par filtration ou centrifugation.
- *Matières Volatiles Sèches (MVS)* : les MVS représentent la partie organique des MES, la partie restante représentant les matières minérales. Cette partie organique comprend les particules de biomasse, vivante ou morte, ainsi que certaines particules organiques n'intervenant pas dans le processus de dépollution biologique.

Mesure de la teneur en matière organique d'une solution

- *Demande Chimique en Oxygène (DCO)* : cette mesure permet la quantification de l'ensemble des composés organiques, présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute

ainsi que celle des minéraux oxydables. Lorsque l'ensemble des composés est pris en considération, on parle de DCO totale (DCOT) et lorsque seuls les composés solubles sont analysés, il s'agit de la DCO soluble (DCOS). La différence entre ces deux mesures constitue la DCO particulaire (DCOP).

- *Demande Biochimique en Oxygène (DBO)* la DBO permet de quantifier la matière organique, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat sera obtenu au bout d'une durée de 5 (DBO5) ou 21 jours (DBO21).

Les composés azotés

L'azote est présent dans les effluents sous différentes formes : azote organique (Norg), azote ammoniacal (ammoniac NH_3 , ion ammonium), nitrates, nitrites. Plusieurs analyses sont possibles :

- azote total : représente la somme de tous ces composés,
- azote Kjeldahl : généralement utilisé sur les sites urbains et industriels, cette mesure représente l'azote organique et l'azote ammoniacal,
- azote ammoniacal,
- nitrates et nitrites.

I.2. Les effluents textiles

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place prépondérante. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires.

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile présentent généralement des problèmes de couleur, de température et de concentrations élevées de DBO5, de DCO, de solides en suspension, ainsi que de toxicité et de conductivité élevée. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés.

L'industrie textile constitue un secteur aux activités industrielles multiples, on peut trouver comme activités :

- La préparation de la laine (délainage, lavage, séchage, cardage, peignage) avant la filature,
- La filature du coton, du lin, de la laine ou encore de fibres synthétiques,
- Le tissage ou le tricotage ou encore la technique des non-tissés (fabrication à partir de

fibres synthétiques artificielles ou naturelles, formation de la nappe par un procédé par voie sèche ou humide, puis consolidation mécanique, chimique ou thermique puis séchage),

- L'ennoblissement : tout ce qui confère au textile son aspect final : blanchiment, teinture, impression....

C'est la partie ennoblissement (impression, teinture, apprêts) qui est la plus concernée en matière de consommation d'eau et de rejet de colorants, solvants, apprêts et substances utilisées pour la préparation des fibres.

L'ennoblissement textile consiste en une combinaison de procédés unitaires (Benbekhma, 2008), qui peuvent être appliqués dans le cadre de la production d'un produit textile. Nous citons les plus importants :

Le **Désencollage** est utilisé sur le tissu pour éliminer les composés appliqués aux fils pour faciliter le tissage, il s'effectue soit par l'effet de diastases (enzyme) sur le produit amylacé (produit utilisé en encollage des matières cellulosiques), soit par oxydation, ou encore par des solutions aqueuses basiques chaudes pour les produits d'encollage dits solubles à l'eau.

Le **Désensimage** a pour but d'éliminer les produits d'ensimage déposés sur la fibre pour réduire les coefficients de frottement pendant le travail de la filature.

Le **Débouillissage** (également connu sous le terme de dégraissage atmosphérique ou sous pression) a pour but l'extraction d'impuretés présentes dans la fibre brute (cires du coton) et le rendre hydrophile par un traitement en lessive alcaline (NaOH, NaHCO₃,...).

Le **Blanchiment** consiste à éliminer la couleur d'origine qui reste toutefois inchangée car la matière colorée ne peut être complètement éliminée par le lavage et l'extraction alcaline.

Pour les fibres cellulosiques, on utilise le plus fréquemment des produits de blanchiment oxydant, notamment : le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'hypochlorite de sodium (NaClO) et le chlorite de sodium (NaClO₂).

Le **Mercerisage** est effectué pour améliorer la résistance à la traction, la stabilité dimensionnelle et la brillance du coton. Par ailleurs, il améliore aussi la montée du colorant (une réduction de 30 à 50 % de la consommation de colorant peut être atteinte grâce à un meilleur épuisement des bains de teinture).

La **Teinture** consiste à colorer les étoffes. La qualité de la teinture et de l'impression se caractérise par la solidité à la lumière, à l'eau, etc... Les procédés de teinture dépendent de la nature de la matière textile et du type de colorant. Après ionisation de la cellulose à l'aide d'un mélange de Na₂CO₃ et de soude, l'imprégnation de la fibre par le colorant est réalisée et facilitée par l'addition de chlorure de sodium.

Enfin, le **Finissage** permet d'améliorer la qualité des tissus. Il varie selon l'usage

auquel ils sont destinés. Il est effectué mécaniquement ou chimiquement. Le traitement chimique a pour but la déshydratation, l'imperméabilisation ou l'hydrofugation. La déshydratation, qui est réalisée à l'aide du pentoxyde de phosphore, diminue la teneur en eau des fibres. L'imperméabilisation, qui est réalisée par imprégnation de solution à base d'huiles et de résines synthétiques, s'oppose à la pénétration de l'eau et de l'air dans le textile. L'hydrofugation permet l'obtention d'un tissu s'opposant à la pénétration de l'eau tout en conservant sa souplesse et sa perméabilité à l'air.

Toutes ces activités sont fortement consommatrices en énergie et en eau mais également très polluantes. Dans le tableau 3 sont rassemblées les différentes étapes ainsi que les rejets associés.

Généralités sur les pollutions aqueuses et leur traitement

Tableau 3 : Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents

ACTIVITES	REJETS ASSOCIES
Préparation de la pièce	Rejets liquides fortement chargés en matières en suspension et matières organiques
Filature	• Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la pièce) • Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières
Tissage/Tricotage	• Présence de poussières • Présence d'agents d'encollage Mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante
Ennoblement : • Pré- traitement (désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage) • Le blanchiment • Teinture • Impression • Apprêts chimiques	Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires Les pré-traitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement (surtout au niveau du désencollage). 7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés) 69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau). 12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentrations plus importantes), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le coulage de la couleur) 10% du volume des effluents liés à l'ennoblissement Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimiques). 2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement Rejets gazeux

I.3. Généralités sur les colorants

I.3.1. Définition

Les colorants sont des composés 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, auxochromes et de structures aromatiques (Tableau 4) (Guivacrch, 2004). Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires.

Tableau 4 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Guivacrch, 2004).

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

I.3.2. Classifications des colorants

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) (Guivacrch, 2004 ; Donzé, 2008). Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Cependant, les auxochromes définissent la

classe tinctoriale. Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines (Guivarch, 2004).

I.3.2.1 Classification chimique

a- Les colorants Azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence du groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc.... Ils sont toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques.

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Robert et al. 2000, Guillard et al. 2003). Les colorants azoïques se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés.

B- Les colorants Anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale est dérivée de l'anthracène, leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

c- Les colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux (Amalric et al, 1996 ; Chen et Wang, 2004).

d-Les colorants Polyméthiniques

Les colorants polyméthiniques sont caractérisés par la présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques; ils possèdent une faible résistance à la lumière et sont de bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).

e- Les colorants Nitrés et Nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés sont caractérisés par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) ; leur structure est simple, et ils sont très limités en nombre et relativement peu chers.

f- Les colorants Xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants dans les industries alimentaire, cosmétique, textile et dans l'impression (Weber et Vanvli, 1980 ; Tragneg et Suiclan, 1989).

g- Les colorants Phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur un atome central de cuivre. Ils sont employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.

h-Les colorants Thiazines

Les colorants thiazines sont caractérisées par la présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre.

I.3.2.2.Classification tinctoriale

a- Les colorants directs

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

b- Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.

c- Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines et par la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants sont solubles dans l'eau.

d- Les colorants à mordants

Les colorants à mordants sont caractérisés par la présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

e- Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont solubles dans l'eau, car ce sont des sels d'amines organiques. Ils forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres et possèdent une faible résistance à la lumière.

f- Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils possèdent une affinité élevée aux fibres textiles et ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).

g- Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.4. Toxicité de certains colorants synthétiques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 (dose létale pour 50% de la population) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Macounova et al. 2003). Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés à la dégradation oxydative dans des conditions environnementales aérobies (Robert et al. 2000).

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Costa et al. 1982). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal (Robert et al., 2000, Bereket et al., 1997, Namasivayam et al., 1994). L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique. L'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (Bhattachary et Venkobachar, 1982), et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines (Bereket et al., 1997). La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérogène (Bereket et al., 1997; Bhattachary et Venkobachar, 1982; Dumitriu et al., 2000).

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (Bhattachary et Venkobachar, 1982), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de $3,1 \text{ mg L}^{-1}$ en colorant azoïque dans l'eau potable.

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères (Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Cho et al., 2003 ; Fernandes et al., 1991) ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérogène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco, dont les dérivés N-déméthylés sont obtenus par voie bactérienne (Chun et al., 2000). Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée

avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN (Mollah et Robinson, 1996). Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que l'augmentation du nombre de cancer chez les rats et les souris a été observée (Bouzaida et al., 2004). Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol (Yoshida et al., 1993). Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes (Venkat et Indra, 2007). Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact pouvant causer des irritations de peau et de l'œil. Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ces colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe (Panday et al., 1986). On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application (Malato al., 2002). L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, et effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients (Blanco et al., 2000, Stafford et al., 1993).

I.5. Nécessité de traiter les effluents textiles

I.5.1. Pourquoi les rejets textiles sont dangereux ?

I.5.1.1. Les dangers évidents

Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Higarashi et Jardim (2002) estiment que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et

colorations anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5×10^{-6} g L⁻¹ de colorant. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.5.1.2. Les dangers à long terme

La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (Percherancier et al., 1995). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bio-accumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (Galindo et al., 2001). Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (Ahmad et al., 1995), leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (Giles et al., 1960) .

Sous-produits de chloration (SPC) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (Percherancier et al., 1995) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg L⁻¹. Les SPC sont responsables de développements de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (Peiro et al., 2001; Sauer et al., 2002) .

I.5.2. Actions curatives : Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau

Généralités sur les pollutions aqueuses et leur traitement

5). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau 5 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (Vulliet, 2002 ; Parra et al., 2001).

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types d'après Barclay et Buckley (Enriquez et Pichat, 2001 ; Kurbus et al., 1994):

Biologique : traitement aérobie et anaérobie.

Physique :

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

Chimique :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),

- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- Méthode complexométrique,
- Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en évoquant à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : par traitements aérobies qui sont effectués en présence d'oxygène, et par traitements anaérobies, et dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène.

a.Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (Lin et al., 2002). Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement (Cunningham et al., 1990; Cunningham et Sedlak, 1993). La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

b.Traitement anaérobie

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO (demande chimique en oxygène) relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont

montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature (Meng et al., 2000; Afnor, 1989) ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation impose le développement d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Chapitre II : Généralités les argiles

I. Les argiles

I.1. Définition et Origine

Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Deux connotations englobent le mot « argile », l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue et le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 μm . Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage (Deng et al., 2002).

En général l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2 μm . Cette fraction contient majoritairement des minéraux argileux mais aussi des minéraux accessoires de type quartz, oxydes de titane de très petite taille. Les minéraux argileux sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés, microcristallins, à structure en feuillets (phylloites) provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol contenant divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium (Caillère et al., 1989). Cette structure en feuillets, dont la surface basale est bien plus importante que l'épaisseur, permet à certaines espèces d'argiles d'adsorber de grandes quantités d'eau par adhésion et leur confère une forte réactivité chimique et physique, ce qui leur donne leur plasticité et fait gonfler certaines variétés (Holtzapffel, 1985).

I.2. Structure et classification des minéraux argileux

I.2.1. Structure des minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés (Brindley, 1966). Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques.

L'organisation structurale des phyllosilicates (Caillère et al., 1982) se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques 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 pour constituer des couches

octaédriques (O) et tétraédriques (T) (figure 1) qui s'agencent pour constituer des feuillets (figure 2) dont l'épaisseur varie de 7 à 14 Å. Les feuillets sont séparés par des espaces dits espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations.

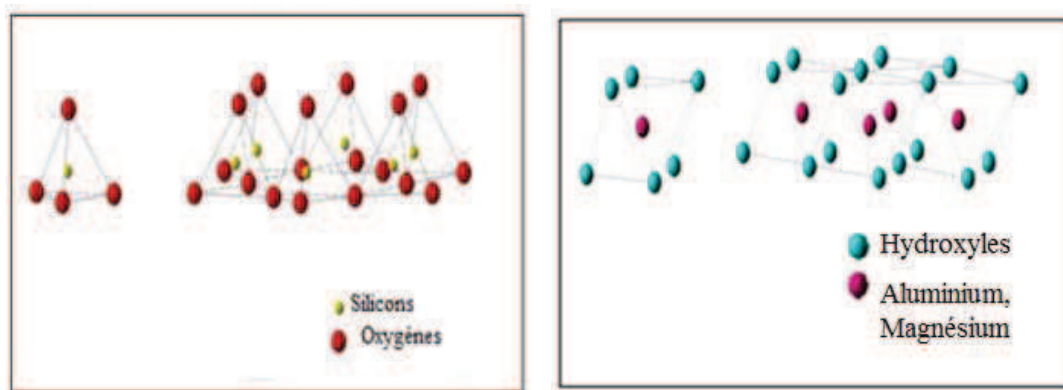


Figure 1 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres (Caillère et al., 1989)

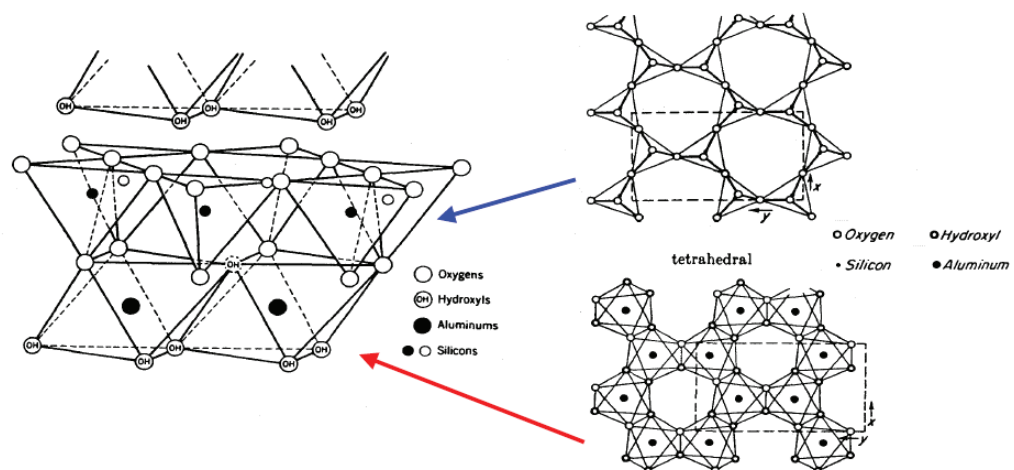


Figure 2: Agencement des Tétraèdres et des Octaèdres (Caillère et al., 1989)

Les différents types d'argiles se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Les feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement, des substitutions isomorphiques peuvent avoir lieu au niveau des couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et/ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$), compensées par des cations qui se logent dans l'espace interfoliaire.

La totalité des cavités tétraédriques est occupée par des cations métalliques, par contre deux taux d'occupation sont possibles pour les cavités octaédriques pour lesquels on distingue :

- Les phyllosilicates di-octaédriques : pour lesquels 2 cavités octaédriques sur 3 sont occupées par un ion métallique trivalent tel que : Al^{2+} ou Fe^{3+} .

- Les phyllosilicates tri-octaédriques : où tous les octaèdres sont occupés par un cation bivalent de type M^{2+} (Mg^{2+}).

Du fait de la substitution des ions Si^{4+} par les ions Al^{3+} dans la couche tétraédrique (illite et beidellite), et des ions Al^{3+} par des ions de valences inférieures comme Mg^{2+} dans la couche octaédrique (montmorillonite), des charges non compensées sont produites entre les feuillets et sont responsables à 80% de la capacité d'échange cationique (CEC). L'équilibre des charges n'étant pas atteint, la neutralité électrique sera alors assurée par des cations compensateurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) qui servent de lien entre les feuillets.

Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'intervention des forces de cohésion (force de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogène s'établissant entre les groupements hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique des feuillets adjacents. L'ensemble feuillet – espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

I.2.2. Classification des minéraux argileux

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par le type d'empilement d'un nombre constant de couches de tétraèdres siliceux et de couches d'octaèdres alumineux constituant ainsi le feuillet. Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations compensateurs anhydres ou hydratés.

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution (Caillère et al., 1982). A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule

base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 2 grandes familles : les minéraux phylliteux et les minéraux fibreux.

I.2.2.1. Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont de loin les plus répandus et les plus étudiés (Tableau 6). Ce sont des minéraux argileux qui présentent une structure en feuillet. Leur classification en grands groupes structuraux s'appuie, d'une part, sur le mode d'association des couches structurales et, d'autre part, sur le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (caractère di- ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches à l'intérieur du feuillet, on distingue les minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T), et 2/1/1 (TOT O).

Minéraux 1/1 ou T- O

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique (T) dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique (O) dont les sites sont occupés généralement par de l'aluminium. La distance basale est de l'ordre de 7 Å. 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 (Bagshaw et Cooney, 1993). La couche octaédrique est formée de deux plans anioniques encadrant un plan cationique. Ceci définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents et disposés suivant une géométrie hexagonale (Figure 3). L'un des trois B ou C, peut rester inoccupé. 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.

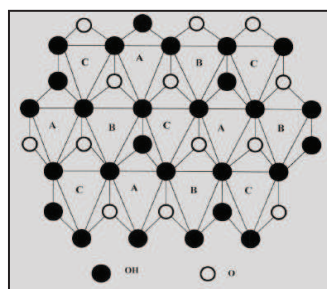


Figure 3 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques (Driests et Tchoubar, 1990)

Minéraux 2 /1 ou T-O-T

Les feuillets des minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique.

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire, la distance basale est de l'ordre de 9 Å. Cependant dans les minéraux de type 2/1, des substitutions cationiques sont observées. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge positive au niveau de feuillet.

Pour un déficit de charge du feuillet compris entre 0,2 et 0,9 la compensation peut être assurée par des cations interfoliaires (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , et Mg^{2+}) plus ou moins hydratés. Ces cations avec leur eau d'hydratation dans l'espace interfoliaire induisent ainsi un gonflement de la particule, et dans ce cas la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à ces cations. Ces molécules d'eau font écran entre le cation compensateur et le feuillet, réduisant ainsi l'attraction cation compensateur-feuillet. Plus il y a de molécules d'eau, plus l'écran est important et plus la distance basale augmente, c'est le cas des smectites où chaque feuillet a une extension latérale très grande, de 0,1 à 1 µm, et elle est relativement flexible.

Dans d'autres cas, comme par exemple la famille des chlorites (2/1/1), la charge négative du feuillet est compensée par une couche d'octaèdres à base d'hydroxyde de magnésium (brucite) ou d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite) dans l'espace interfoliaire. La distance basale du feuillet est alors de 14 Å.

Lorsque le déficit de charge du feuillet est supérieur ou égal à 0,9, la compensation est assurée par la présence dans l'espace interfoliaire de cations non hydratés, la distance basale est voisine de 10 Å, c'est le cas de l'illite où le déficit de charge provient essentiellement de substitutions dans les couches tétraédriques, et où les cations compensateurs sont des ions K^+ non hydratés. Ces ions s'insèrent entre les feuillets et contribuent à rigidifier l'ensemble. Il est à noter que la capacité de gonflement de l'illite par insertion d'eau entre les feuillets est inexistante du fait de la présence de K^+ qui a une action structurante des feuillets et ne s'hydrate pas.

Tableau 6 : Classification des minéraux argileux (Decarreau, 1990).

MINÉRAUX 1/1	MINÉRAUX DIOCATÉRIQUE	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUE
1T+1O = 4,5 Å Charge électrique du feuillet = 0 1T+1O + Esp.Int. = 7 Å	KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite	SERPENTINE Amesite, berthiérine, chrsolite, antigorite, lizardite, cronstedtite, greenalite
MINÉRAUX 2/1	MINÉRAUX DIOCATÉRIQUE	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUE
1T + 1O + 1T = 7 Å Charge électrique du feuillet = 0 1T + 1O +1T + Esp.Int. = 9 Å	PYROPHYLLITE	TALC
Charge électrique du feuillet : 0,2-0,6 1T + 1O +1T + Esp.Int. = 10 -18 Å Esp.Int. : cations +/- hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O :14 Å ; EG : 17 Å)	SMECTITES Al : montmorillonite, beidellite Fe : nontronite	SMECTITES Mg: saponite, stevensite, hectorite
Charge électrique du feuillet : 0,6-0,9 1T + 1O + 1T + Esp.Int. = 10 -15 Å Esp.Int. : cations +/- hydratés (Ca, Na) (Ch : 10 Å ; 2H ₂ O :14 Å ; EG : 14 Å)	VERMICULITES	VERMICULITES
Charge électrique du feuillet = 0,9 1T + 1O + 1T + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (K)	ILLITE, GLAUCONITE	
Charge électrique du feuillet = 1 1T + 1O +1T + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (K,Na)	MICAS MOUS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite	MICAS Mg-Fe : biotite, lépidolite, phlogopite
Charge électrique du feuillet = 2 1T + 1O +1T + Esp.Int. = 10 Å Esp.Int. : cations non hydratés (Ca)	MICAS DURS Al : margarite, clintonite	
MINÉRAUX 2/1/1	MINÉRAUX DIOCATÉRIQUE	MINÉRAUX TRIOCTAÉDRIQUE
Charge électrique du feuillet variable 1T + 1O + 1T +1O (Esp.Int.) = 14 Å (Esp.Int.) : feuillets octaédrique (type brucite ou gibbsite)	CHLORITES Donbassite CHLORITES Di- TRIOCTAÉDRIQUES Cookeite sудоite	CHLORITES Diabantite, penninite, chamosite, brunsvigite, ripidolite, spheridanite

(T : couche tétraédrique ; O : couche octaédrique ; Esp. Int. : espace interfoliaire ; Ch : chauffage ; 2H₂O : 2 couches d'eau associées au cation interfoliaire ; EG : éthylène glycol)

I.2.2.2. Les minéraux fibreux

Les argiles fibreuses se distinguent par leurs structures particulières en « pseudo-feuillets » (Caillière et al., 1982). Elles se caractérisent par des feuillets argileux discontinus. Elles présentent une structure de base en ruban de type 2/1. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau, liée ou non, et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Les argiles fibreuses sont la palygorskite, et la sépiolite. La sépiolite (figure 4) comporte essentiellement du Mg comme cation octaédrique.

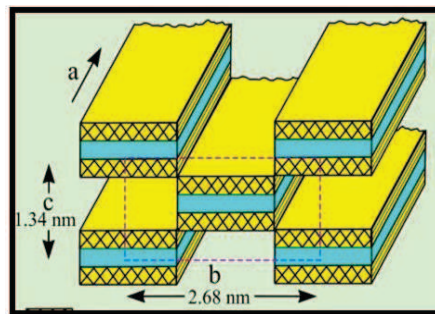


Figure 4 : Schéma d'une sépiolite

I.2.2.3. Les minéraux interstratifiés

Cette famille regroupe les argiles dont les particules sont constituées d'un empilement de feuillets de différentes natures (figure 5). Cet assemblage peut être régulier ou non, l'empilement irrégulier étant le plus fréquent. L'argile interstratifiée la plus commune est l'illite-smectite, mais il existe aussi des empilements de type kaolinite-smectite, chlorite-vermiculite, etc...

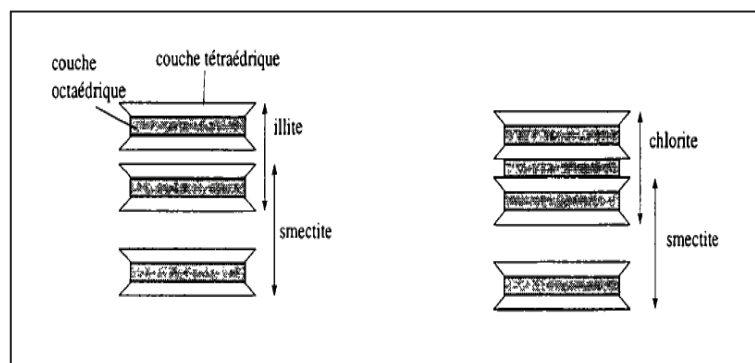


Figure 5 : Exemples de structures interstratifiées

I.2.3. Propriétés des minéraux argileux

Les argiles présentent des propriétés très importantes aux applications industrielles multiples. On peut citer : une grande surface spécifique, la capacité d'hydratation, des charges de surface, un comportement colloïdal, une capacité d'échange cationique CEC.

Les propriétés de surface des argiles dépendent largement de leurs structure et texture. Les cristaux individuels (minéraux des argiles) sont généralement associés en formant suivant le nombre d'associations et leur organisation, des quasi-cristaux, particules, ou agrégats. Comme le montre la figure 6, l'organisation ordonnée ou désordonnée des cristaux d'argile, des particules, et des agrégats, va contraindre l'accessibilité aux sites réactifs de surface (Elsass, 2005).

Dans la suite de ce travail nous utiliserons le terme argile pour désigner le matériau issu de la séparation de la fraction argileuse de la roche ou du sédiment argileux, et particules d'argiles pour désigner les ensembles de cristaux indissociables formés de minéraux des argiles de la fraction $< 2 \mu\text{m}$.

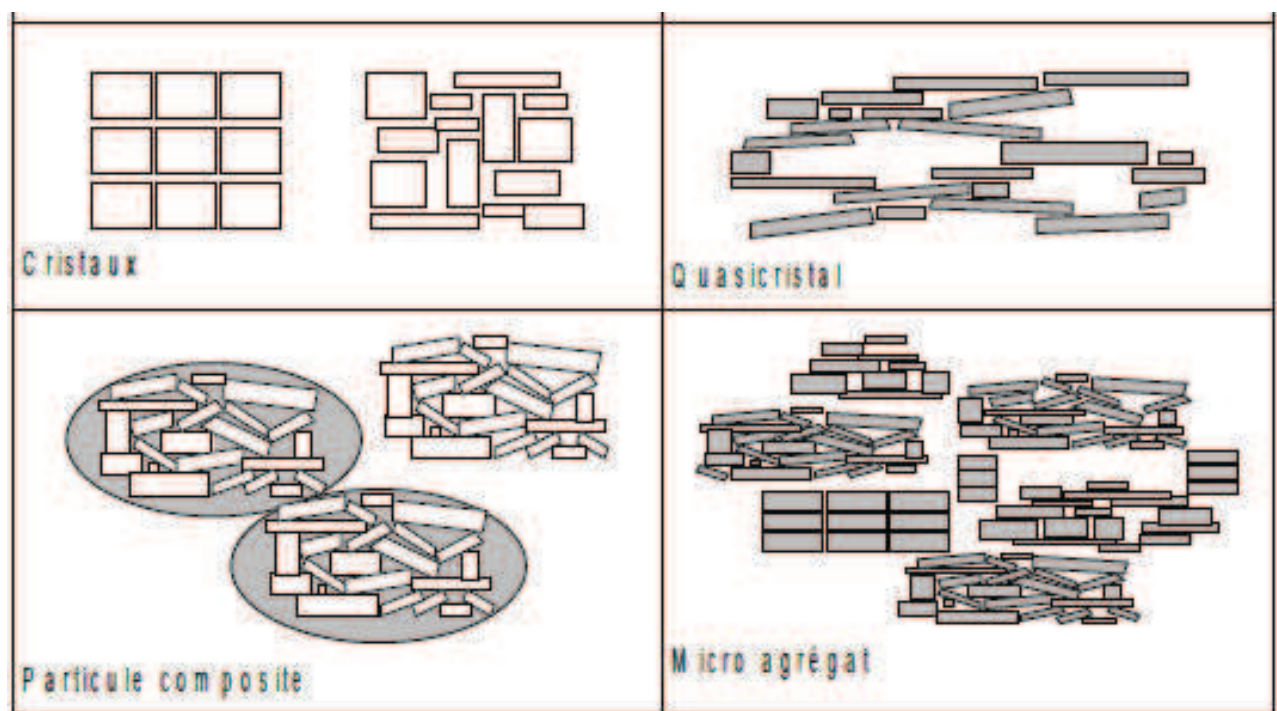


Figure 6 : Structure et texture des argiles (Elsass, 2005)

I.2.3.1. Surface spécifique

La surface spécifique (Ss) appelée aussi « aire massique » représente la surface totale par unité de masse et on l'exprime généralement en $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Les argiles sont définies depuis le XIX siècle comme des minéraux de petite taille. Ces minéraux ne sont donc pas identifiables au microscope optique. En fait, la majorité des argiles ont des caractéristiques communes, ce qui justifie à posteriori la définition. La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Nadeau et Patent, 1985) (figure 7).

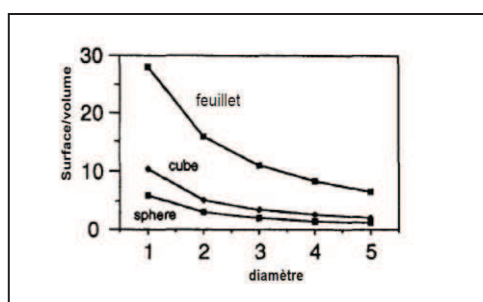


Figure 7 : Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules (Velde, 1995)

La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Velde, 1995).

Le tableau 7 donne les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. Les smectites ont les surfaces totales maximales. L'ordre décroissant des surfaces totales par type d'argile est : smectites > vermiculites >>> illites > kaolinites = chlorites (Eslinger & Peaver, 1988).

Tableau 7 : Valeurs de la surface spécifique des grandes familles argileuses.

	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)		
	interne	externe	totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	inférieur à 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

Méthodes de détermination de la surface spécifique :

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées, reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à saturation est lié à la surface spécifique des phyllosilicates. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électroniques entre les électrons π de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. L'éthylène glycol est également utilisé. Dans ce cas, des liaisons d'hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface (Bojan et al., 1998).

Allen et al., (1986) ont démontré que la méthode utilisant le bleu de méthylène était plus précise pour la montmorillonite que pour d'autres phyllosilicates. En effet, dans le cas de la montmorillonite, la surface de feuillet par charge déficitaire est du même ordre de grandeur que la surface couverte par un ion bleu de méthylène. Dans le même ordre d'idées, Sposito (1989) a mis en évidence que la valeur de la surface mesurée est dépendante du réactif chimique utilisé pour la mesure. Dans le cas où le produit développe des interactions spécifiques, les valeurs mesurées sont du même ordre de grandeur mais ne doivent pas être considérées comme des valeurs absolues.

La méthode BET, utilisant l'adsorption d'azote, ne met pas en jeu d'interactions spécifiques. Elle conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates (Bojan et al., 1998). Ainsi, la surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de $600 \text{ à } 800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ alors qu'une mesure BET donne des valeurs de l'ordre de $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Sposito, 1984).

I.2.3.2. Hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille de minéraux argileux à une autre (Nadeau et Patent, 1985). Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau (Figure 8). Cette eau modifie la dimension du feuillet en provoquant son

gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes ("swelling clays"). Les smectites, vermiculites et les minéraux interstratifiés composés de feuillets de type smectite ou vermiculite, présentent des capacités d'expansion. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de molécules d'eau.

Selon l'hydratation, une couche d'eau de 0,25 ou 0,52 nm d'épaisseur se développe au sein des minéraux gonflants. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95 %. Notons que les argiles fibreuses contiennent de l'eau adsorbée mais n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement. Dans un climat à saisons contrastées, la présence de smectites conduit à une déstructuration du sol (e.g, vertisols) : en été les smectites gonflent, en hiver les smectites se déshydratent et entraînent la formation de larges fissures.

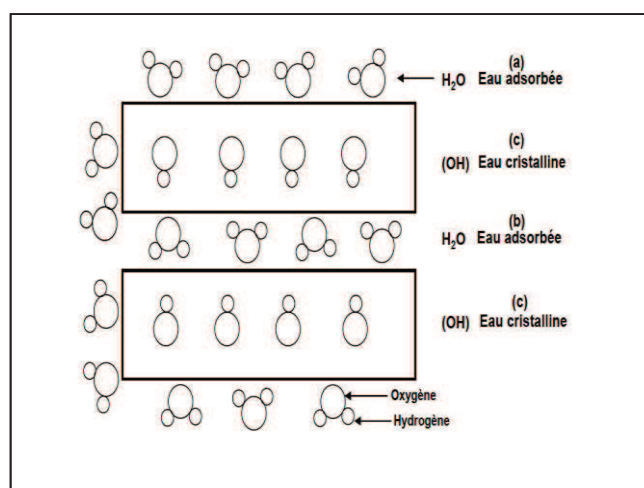


Figure 8 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses (Nadeau et Patent, 1985), (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface de la particule d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par déshydroxylation forme des molécules d'eau.

I.2.3.3. Propriétés colloïdales -charges de surface

Le terme colloïde s'applique aux systèmes contenant au moins deux composantes, dans lequel l'un est dispersé dans l'autre, et celui qui est dispersé est constitué de particules plus au moins grandes. Ces systèmes possèdent certaines propriétés caractéristiques qui sont liées à la taille de la particule dispersée. Les colloïdes sont des particules dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 μ m. Ces particules peuvent être dispersées dans différentes phases (phase solide, liquide ou gaz) pour former une suspension colloïdale. Dans le cas présent, les argiles peuvent être considérées comme des semi-colloïdes car leurs cristaux ou particules ont des épaisseurs

de l'ordre du nm, et de l'ordre du μm selon les autres dimensions. Les argiles peuvent former des suspensions plus ou moins stables lorsqu'elles sont plongées dans un milieu liquide à savoir l'eau.

Les particules argileuses développent deux types de charges de surface, pour rappel :

(1) une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraèdre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaèdre), de signe négatif ;

(2) une charge de surface liée à l'hydrolyse de liens rompus Si-O et Al-OH en bordure de feuillet. A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe. A pH élevé, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les OH^- se lient davantage que H^+ et une charge négative se développe (figure 9). A l'équilibre ou " au point de charge zéro " (PCN), il n'existe pas de capacité d'échange (figure 10).

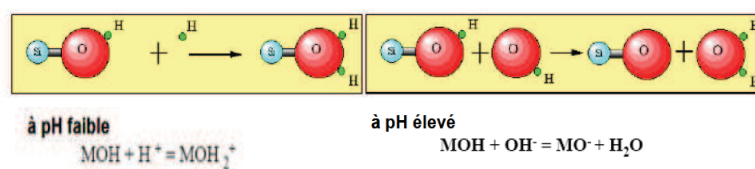


Figure 9 : Influence du pH du milieu sur la capacité d'échange des minéraux argileux

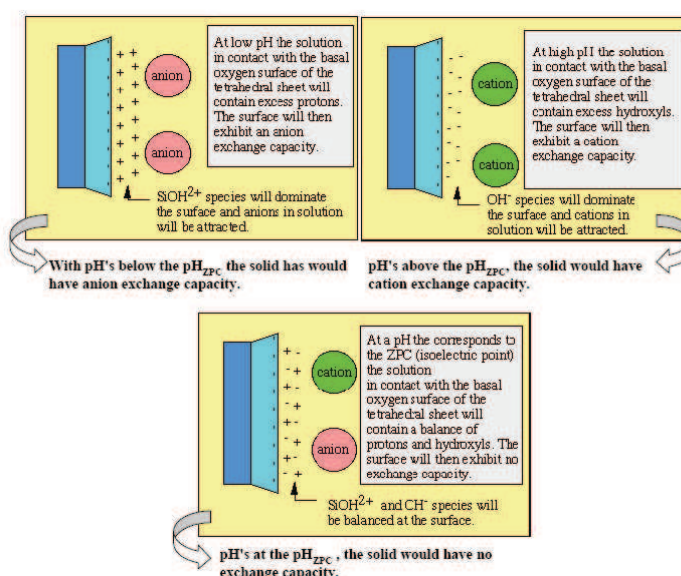


Figure 10 : Charge de surface des minéraux argileux (Schroeder, 2002).

L'étude de la distribution des cations à la surface des particules argileuses est modélisée par la théorie de la double couche. Les modèles permettent d'expliquer les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire, et les solutions environnantes.

I.2.3.3.1. Notion de couche diffuse

Le comportement colloïdal d'une particule d'argile en suspension est déterminé par le degré de perturbation subie par le liquide qui l'entoure.

Les modifications imposées par les particules chargées à un électrolyte, ont été traitées par Gouy (1910) et Chapman (1913). Leurs travaux ont porté sur l'élaboration d'un schéma décrivant les suspensions colloïdales. Celui-ci sera affiné par d'autres chercheurs (Stern, Kruyt, Verway, Overbeck). L'essentiel de la théorie de la couche diffuse de Gouy-Chapman est résumée ainsi que le développement de cette théorie par Stern.

Principe

La théorie de la double couche est basée sur les deux équations fondamentales de Maxwell-Boltzman et de Poisson, qui définissent le potentiel électrique en un point de la solution, en fonction des coordonnées géométriques de ce point et des concentrations ioniques observées. L'équation de Maxwell-Boltzman est un cas particulier des équations qui régissent l'équilibre d'un système comportant des espèces chargées en solution. L'équilibre s'exprime par l'égalité des potentiels électrochimiques η d'un constituant dans les différentes phases en présence.

Considérons les phases A et B : $\eta_A = \eta_B$

$$\text{Soit : } \mu_A^\circ + kT \ln C_A + ze \Psi_A = \mu_B^\circ + kT \ln C_B + ze \Psi_B$$

Où :

e : est la charge élémentaire

z : est la charge de l'ion en valeur absolue

μ_A°, μ_B° : sont les potentiels chimiques standards des électrodes

Ψ_A, Ψ_B sont les potentiels électriques dans les phases A et B

L'équation de Poisson, relie la densité de la charge électrique ρ d'un élément de volume en un point de coordonnées (x,y,z) , au potentiel électrique ψ existant en ce point. Elle s'exprime sous forme différentielle :

$$\nabla^2 \Psi = - 4\pi\rho/ \varepsilon$$

Où :

ε est la constante diélectrique du milieu

∇^2 est l'opérateur Laplacien dont les coordonnées cartésiennes sont : x

$$\nabla^2 = \delta^2/ \delta x^2 + \delta^2/ \delta y^2 + \delta^2/ \delta z^2$$

Ces équations peuvent s'appliquer au système argile en suspension/solution aqueuse. Une suspension d'argile constitue un système très adapté à ces expressions, du fait de sa structure en feuillets assimilée à des parallélépipèdes d'épaisseurs réduites par rapport aux deux autres dimensions.

Théorie de la couche diffuse

La théorie de la couche diffuse (ou double couche électrique) se base sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles du milieu. Au-delà d'une certaine distance appelée longueur de Debye qui correspond à l'épaisseur de la couche diffuse, la distribution électrique récupère les propriétés du milieu électrolytique, de potentiel nul et de concentrations en ions identiques à celles du milieu.

Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par :

- Les interactions électrostatiques avec la surface
- Les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique qui tendent à rétablir l'équilibre avec le milieu.

Les trois modèles successifs qui ont été élaborés pour décrire cette double couche sont décrits dans la suite.

Le modèle de Gouy-Chapman

Dans ce modèle, les charges ioniques sont supposées ponctuelles, et le potentiel électrique à $x=0$, c'est-à-dire à la surface de la particule, prend une valeur finie ψ_0 , appelé potentiel de surface. Les surfaces sont supposées équipotentielles, de charge électrique nette

uniformément répartie. Ceci se traduit par la définition d'une densité de charge superficielle, caractéristique du minéral σ_0 .

L'équation de Poisson devient alors : $d^2\psi/dx^2 = -4\pi\rho/\epsilon$

La représentation graphique de $\psi = f(x)$ est une courbe exponentielle où $|\psi|$ décroît d'une façon monotone de $|\psi_0|$ pour $x = 0$ et tend vers zéro lorsque x tend vers l'infini (Figure 11).

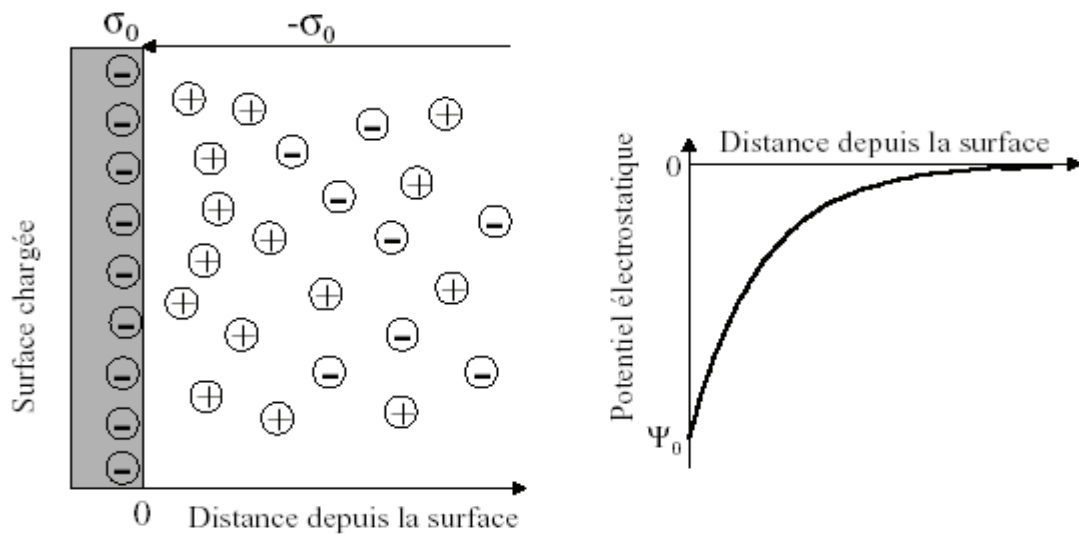


Figure 11 : Modèle de Gouy-Chapman (Steinberg et al., 1979)

Le modèle de Stern

Ce modèle est introduit en 1924, par Stern. Dans ce modèle, l'interface solide-solution se décompose en deux parties (Figure 12).

Dans cette théorie, la plus petite distance à partir de laquelle un ion peut s'approcher de la surface, est fixée par le rayon ionique.

La première partie est donc une ***couche compacte***, ou ***couche de Stern***, d'épaisseur d . Cette couche, identifiée à un condensateur de capacité C_s , ne peut contenir aucun ion, hydraté ou non. La deuxième partie de l'interface constitue la ***couche diffuse*** ayant les mêmes caractéristiques que celle du modèle de Gouy Chapman. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est appelée ***plan de Stern***.

La décroissance du potentiel de ψ_0 à ψ_d est linéaire. L'interface est caractérisée par les équations (1) et (2).

$$\sigma_0 = \sigma_d \quad (1)$$

$$\psi_0 - \psi_d = \sigma / C_s \quad (2)$$

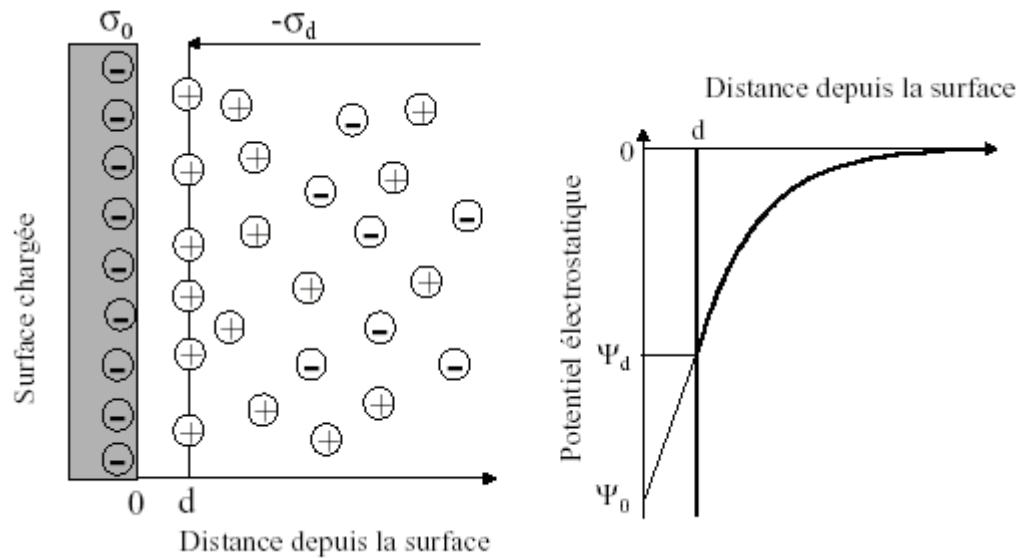


Figure 12 : Modèle de Stern (Steinberg et al., 1979)

Le modèle de triple couche

Dans ce modèle, introduit en 1947, la *couche de Stern* est elle-même subdivisée en deux parties (Figure 13).

La première partie est située entre la surface et le plan interne d'Helmholtz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface, ions spécifiquement adsorbés, peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation, complexes de sphère interne. Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH, et cette couche peut être définie comme un condensateur de capacité C_i .

La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe d'Helmholtz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la *couche de Stern*, les ions hydratés retenus par les forces d'attraction électrostatiques. Du point de vue électrique, cette couche se comporte comme un deuxième condensateur de capacité C_e .

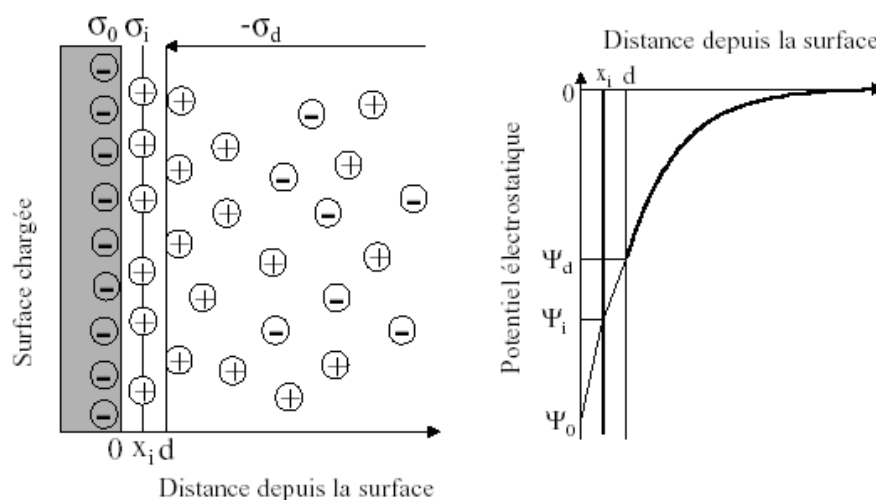


Figure 13 : Modèle triple couche (Steinberg et al., 1979)

Le plan interne d'Helmholtz est localisé à la distance x_i de la surface alors que le plan externe de Helmholtz est localisé à la distance d .

Le point isoélectrique (PIE) est le pH pour lequel le potentiel Zeta est effectivement nulle. Il est mesuré par le potentiel Zeta et correspond au moment où la mobilité électrophorétique des particules est nulle.

I.2.3.3.2. Concept de potentiel zêta

Le plan de cisaillement, ou rayon hydrodynamique, correspond à une sphère imaginaire autour de la particule dans laquelle le solvant bouge avec la particule lorsque celles-ci se déplacent dans la solution.

Le potentiel zêta est défini comme la différence de potentiel existant au sein de la solution et le plan de cisaillement. Il est représentatif de la stabilité d'une suspension et peut être calculé à partir de la mobilité électrophorétique μ_e , qui est une grandeur mesurable, moyennant les approximations suivantes :

- la particule est assimilée à une sphère non conductrice de charge $q.e$,
- la couche de solvant en mouvement avec la particule est assimilée à une charge uniforme,
- le solvant n'intervient que par sa constante diélectrique,
- L'électrolyte est z -valent symétrique.

Le calcul du potentiel zêta dépend du produit $\kappa.r$ où $1/\kappa$ est l'épaisseur de la couche de solvant mobile et r le rayon de la particule.

La distance de Debye-Hückel ($1/\kappa$) est une distance exponentielle décroissante de la distribution de la contre-charge autour de la particule.

Pour une particule de grande taille par rapport à la distance de Debye-Hückel ($\kappa.r \gg 1$), le potentiel zêta ζ est donné par l'équation de Smoluchowski :

$$\zeta = (4\pi\eta/\varepsilon).\mu_e$$

Où :

η : est la viscosité de la solution (Pa.s)

ε : est la constante diélectrique du milieu ($\varepsilon = 78,5$ pour l'eau)

Pour des particules de petite taille ($\kappa.r \ll 1$), le potentiel zêta est calculé à partir de l'équation de Hückel :

$$\zeta = (3\eta/2\varepsilon).\mu_e$$

Il est important de noter que ces formules reliant le potentiel zêta à la mobilité électrophorétique ne sont valables que pour des particules à géométrie simple.

I.2.3.3.3. Notion de mobilité électrophorétique

La plupart des substances acquièrent une charge électrique de surface lorsqu'on les met en contact avec un milieu polaire. Cette charge de surface agit sur la distribution des ions voisins en solution. Ainsi, des ions de charge opposée (appelés contre-ions) sont attirés par la surface et les ions de charge similaire (co-ions) en sont repoussés. Ce phénomène, en plus de l'agitation thermique, conduit à l'établissement de la double couche électrique. Du fait de la neutralité électrique, il doit y avoir un parfait équilibre des charges de part et d'autre de l'interface séparant la double-couche.

La théorie de la double couche électrique donne la distribution des ions et, par conséquent, l'intensité des potentiels électriques qui s'établissent au voisinage de la surface chargée.

La mobilité électrophorétique mesurée μ_e est alors définie comme suit :

$$\mu_e = v/E$$

Où :

v est la vitesse maximale ($\mu\text{m s}^{-1}$)

E est le champ électrique appliqué (V cm^{-1})

La mobilité électrophorétique est généralement exprimée en $\mu\text{m.cm.V}^{-1} \text{s}^{-1}$ et, dans le cas de suspensions aqueuses à 293 K, varie entre -10 et $+10 \mu\text{m.cm.V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

I.2.3.4. Capacité d'échange cationique CEC

Origine de la capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange ionique dans les argiles est due à deux phénomènes principaux (Glaeser, 1953).

La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)

La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite.

Pour cette argile (Caillère et al., 1982), la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

Les phénomènes de bordure (CEC externe)

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées.

Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent ; il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH. Langmuir (1997) a démontré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

Méthodes de mesures de la CEC

La détermination de la CEC se heurte à deux principaux problèmes : le pH auquel est effectuée la mesure, et le choix du cation à utiliser.

i- Problème concernant le pH de la suspension, trois possibilités, chacune ayant des inconvénients, sont envisageables :

-Le pH peut être fixé à une valeur arbitraire qui est généralement $\text{pH} = 7$. L'abaissement ou l'élévation du pH nécessite alors l'introduction d'un acide ou d'une base dans la suspension. Le cation choisi comme témoin est alors mis en compétition plus ou moins poussée avec le cation de l'acide ou de la base (généralement H^+ ou Na^+). Le risque est donc d'engendrer une diminution de la quantité de cation témoin fixé, et de sous-estimer la CEC.

- Le pH est fixé à une valeur spécifique correspondant soit au point de charge nulle, soit au point isoélectrique.

- La mesure est réalisée à pH non fixé. Ce dernier dépendra de la solution utilisée et de l'argile étudiée (effet tampon caractéristique de chaque famille d'argile). Inconvénient de cette méthode : le pH de la mesure peut ne pas être représentatif des pH rencontrés en milieux naturels, ni des pH utilisés pour des expériences ultérieures.

ii- Le second problème lors de la mesure de la CEC est le choix du cation témoin. Une étude rapide de la littérature montre que ce choix est très vaste et qu'un grand nombre de cations ont déjà été proposés pour servir d'indicateurs.

Ces cations ont été utilisés sous forme non complexée tels que le calcium, le sodium, le potassium, le magnésium, le baryum, l'ammonium (Ravina et Gurovich, 1977) mais également sous forme de complexes organiques, tels que l'acétate d'ammonium (Hendershot et Duquette, 1986), l'argent thiourée, la cobaltihexamine (Morel, 1957 ; Mantin et Glaeser, 1960), ou encore l'éthylènediamine de cuivre, ou des ions alkylamonium (Senkayi et al., 1985).

Les CEC mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative (Ravina et Gurovich, 1977 ; Amacher et al., 1990).

Face aux différents problèmes de détermination expérimentale, il apparaît donc important de relativiser la notion de capacité d'échange cationique qui se révèle être une grandeur conditionnelle.

La capacité d'échange d'ions s'exprime en milliéquivalents par 100 g de minéraux à pH 7, (1 équivalent = 1 valence-gramme). Les cations échangeables les plus communs sont : Ca^+ , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ , K^+ . Les anions sont : les sulfures, les chlorures, les phosphates, les nitrates.

Le tableau 8 donne les valeurs caractéristiques capacités d'échanges des ions des minéraux argileux

Tableau 8 : Capacités d'échanges des ions des minéraux argileux

Type d'argiles	Capacité d'échange en méq/100g	
	Cations	Anions
Kaolinite	3-15	7-13
Halloysite 2H ₂ O	5-10	
Halloysite 4H ₂ O	10-40	
Montmorillonite	80-150	21-31
Illite	10-40	
Vermiculite	100-150	4
Chlorite	10-40	
Sépiolite-Attapulgite	20-30	

I.2.3.5. Comportement thermique des argiles

Les argiles durcissent après cuisson, au contact de la chaleur qui induit un départ de l'eau qu'elles contiennent. Cependant, on distingue plusieurs types d'eau dans les argiles :

- l'eau de surface : c'est l'eau adsorbée à la surface externe des particules ; deux couches d'eau, parfois trois, pour des pressions partielles de vapeur d'eau élevées, sont ainsi physisorbées (Davies et Seaton, 1999). Cette eau s'évapore à des températures inférieures à 200 °C.

- l'eau interfoliaire : c'est l'eau qui se trouve dans l'espace interfoliaire, entre les feuillets des argiles ; elle est plus ou moins liée suivant qu'elle solvate ou non les cations compensateurs de charge ; le départ de cette eau s'effectue entre 200 °C et 450 °C.

- l'eau de structure : cette eau est obtenue par déshydroxylation des feuillets. Ces déshydroxylation s'effectuent à une température caractéristique de l'argile considérée. En effet, la kaolinite se déshydroxyle entre 450 °C et 500 °C (à la pression atmosphérique), alors que le talc se déshydroxyle à 850 °C.

I.2.4. Description de quelques minéraux argileux

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau 6, les familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites, les smectites et les chlorites.

La kaolinite

La kaolinite est de type 1/1 avec une épaisseur du feuillet de 7 Å (paramètre c de la maille). Chaque feuillet est composé par un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (figure 14). Sa formule pour une demi-maille est $\text{Si}_2 \text{O}_5 \text{Al}_2 (\text{OH})_4$ et son système cristallin est triclinique.

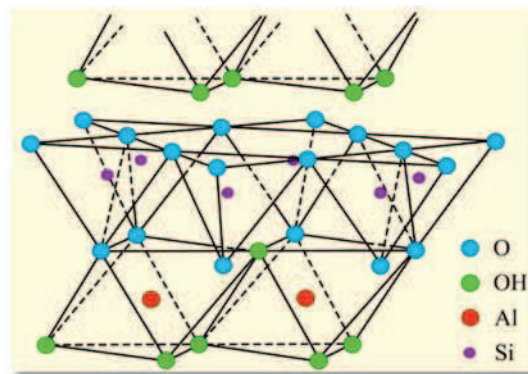


Figure 14 : Structure de la kaolinite (Phan, 1974)

L'illite

Le terme illite a été proposé par Grim et al., (1937) comme nom de groupe d'après le nom de l'état de l'Illinois aux USA. L'illite est un minéral de type 2/1. Il est formé de 3 couches dont une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques (figure 15). L'épaisseur du feuillet est égale à 10 Å.

Les ions de compensation de type potassium sont logés dans les cavités hexagonales des couches tétraédriques ce qui assure une grande cohésion entre les feuillets. D'où l'absence du gonflement.

Si ce potassium est remplacé en grande partie par le sodium, on obtient la brammalite (bannister, 1943).

L'illite provient de l'altération de la muscovite et de la bisiallisation du feldspath orthose.

La formule chimique est $\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{OH}_2\text{K}_x$ avec $0,5 < x < 1$.

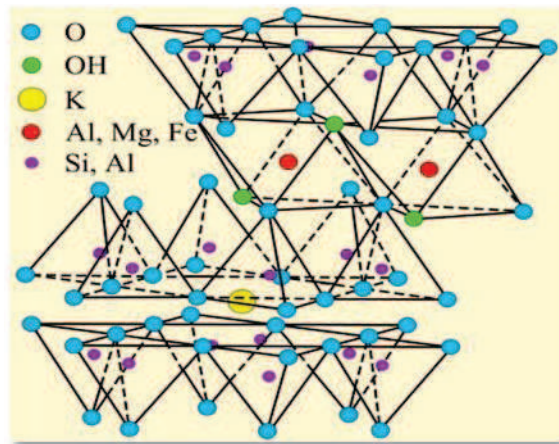


Figure 15 : Structure de l'illite (Grim, 1968)

Les smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2/1) et qui présentent des propriétés de gonflement (figure 16). Parmi les minéraux de cette famille on peut citer la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge du feuillet élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et non dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'insérer dans l'espace interfoliaire, et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable. A titre d'exemple, la montmorillonite est une argile di-octaédrique. Le cation Al des couches octaédriques peut être en partie remplacé par des cations Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. D'autre part il peut remplacer plus de 25 % de Si dans la couche tétraédrique.

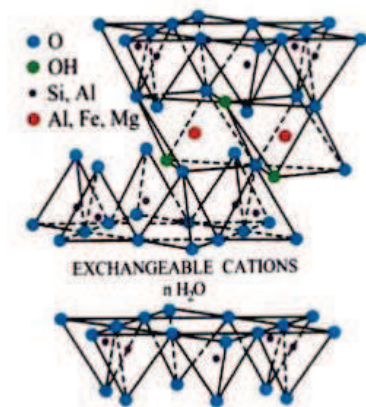


Figure 16 : Structure d'une smectite (Grim, 1968)

Les chlorites

Ce sont des minéraux de type 2/1/1 ou T-O-T-O. Elles sont composées de trois couches (T-O-T) mais l'espace interfoliaire est garni par des composés de Mg^{2+} et OH^- qui forment pratiquement une quatrième couche stable (figure 17). La capacité d'échange cationique est limitée et l'espace réticulaire reste constant (14 Å).

Les chlorites sont stables à haute température. Leur stabilité thermique s'explique par la liaison forte existant entre les hydroxyles.

Ces minéraux existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques et ils sont également formés pendant la diagenèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols.

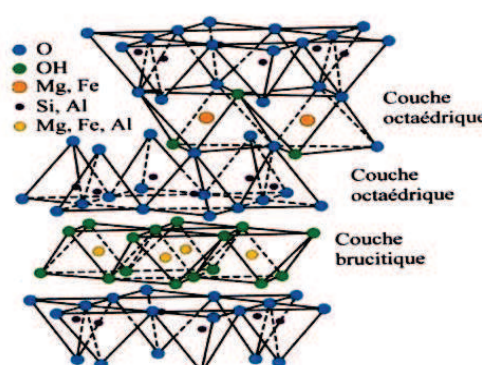


Figure 17 : Modèle structural des chlorites (Grim, 1968)

Chapitre III : Phénomène d'adsorption

I. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Elle a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) (Jermouni, 1996). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Il y aura donc adsorption si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante. L'adsorption peut être physique ou chimique.

a- L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de Van Der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible (40 kJ mol^{-1}).

b-L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant (Leonard et Lauwerys, 1980). Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ mol^{-1} (Mancuso, 1991).

Il est possible de distinguer les deux types d'adsorption en utilisant plusieurs critères. L'ensemble de ces critères est regroupé dans le tableau 9.

Phénomène d'adsorption

Tableau 9 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Adamson et Bowden, 1978)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal mol^{-1}	Supérieur à 10 kcal mol^{-1}
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

II. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer (Adamson et Bowden, 1978) :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 18 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'entrer en interaction avec le solide.

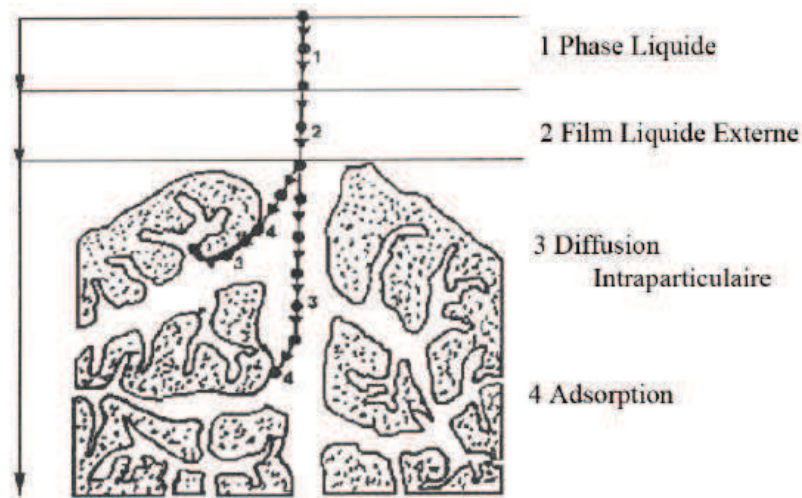


Figure 18 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Adamson et Bowden, 1978)

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

III. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat sera influencé par de nombreux paramètres.

III.1. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc...).
- Adsorbants polaires comme les gels de silice et les argiles, qui adsorbent les électrolytes ; dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les

cations ou les anions seront fixés.

III.2. Influence de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

III.3. Dimension des pores

La dimension des pores est plus importante lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

III.4. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle (Edeline, 1998). La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide (Masschelein, 1996).

III.5. Influence de la température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermie), de sorte que lorsqu'on a une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

III.6. Influence du pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété

s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides (Masschelein, 1996).

IV. Principaux types d'isotherme d'adsorption liquide-solide

Il existe plusieurs types d'isotherme d'adsorption que Sposito (1984) classe en quatre types illustrés sur la Figure 19.

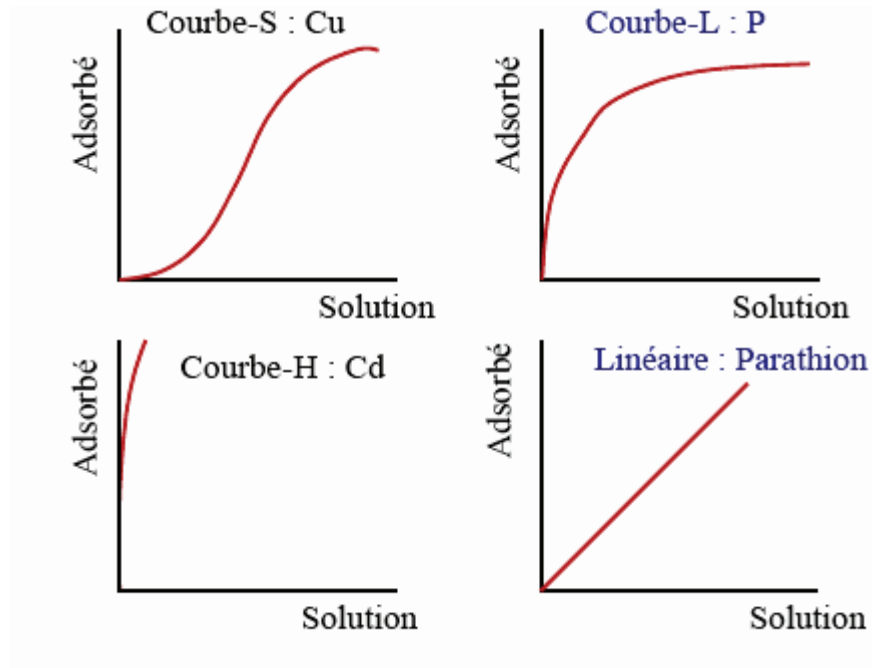


Figure 19 : Principaux types d'isotherme d'adsorption (Sposito, 1984).

Ces processus d'adsorption se décrivent au moyen d'isothermes d'adsorption reliant la concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg L^{-1}) et la quantité (q_e) adsorbée sur la phase solide (mg g^{-1}) à température constante.

- **L'isotherme en S** est caractérisée par une pente croissante en fonction de la concentration de la substance considérée en solution. Elle traduit une affinité variable de l'adsorbant par rapport à la substance adsorbée pour des concentrations faibles.

- **Les isothermes en L** sont caractérisées par une pente qui croît en fonction de la concentration de la substance en solution. C'est le résultat d'une affinité relativement haute de la phase solide pour la substance adsorbée, couplée à une diminution du nombre de sites adsorbants.

- **La courbe H** est une version extrême de courbe L traduisant une grande affinité de la phase solide pour la substance adsorbée pour des concentrations faibles.

-La courbe C (linéaire) est caractérisée par une pente constante quelle que soit la concentration de l'espèce considérée jusqu'au maximum d'adsorption.

Ce type d'isotherme peut être produit, soit par une répartition constante de la substance entre la région interfaciale et externe, soit par une croissance proportionnelle du nombre de sites adsorbants avec la concentration de l'adsorbat. L'isotherme en L, est de loin la plus répandue en chimie des sols (Sposito, 1984). Plusieurs équations d'isothermes sont utilisées pour reproduire les données expérimentales.

V. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase absorbante.

Les modèles les plus répandus sont décrits dans les paragraphes suivants :

V.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, proposée en 1916 repose sur les hypothèses ci-dessous.

- le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (q_m) ;
- tous les sites actifs sont identiques ;
- Les sites actifs ne peuvent adsorber qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie ci-dessous (équation 1).

$$K_0 = (a_{\text{adsorbé}})_{\text{éq}} / (a_{\text{sites libres}})_{\text{éq}} \cdot (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}} \quad (1)$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K_0 par K_L , l'équation devient :

$$K_L = q_e / C_e (q_m - q_e) \quad (2)$$

$$q_e / q_m = \theta = K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (3)$$

K_L : constante d'équilibre de Langmuir

θ : Taux de recouvrement.

Des développements de l'équation 1 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature (Freundlich, 2000) deux d'entre elles sont très couramment utilisées :

$$1/q_e = 1/q_m + 1/K_L \cdot C_e/q_m \quad \text{« Langmuir I »} \quad (4)$$

$$C_e/q_e = 1/K_L \cdot q_m + C_e/q_m \quad \text{« Langmuir II »} \quad (5)$$

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg g^{-1} et C_e en mg L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L mg^{-1} . Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L »

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = 1/b \cdot C_0 \quad (6)$$

Si $R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables ;

Si $R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables ;

Si $R_L = 0$ l'adsorption est irréversible.

V.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (Lyva-Ramos et al., 1995; Charles et al., 1988) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (7)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracée en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (8)$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_F en fonction de q_e :

$$\log K_F = 1/n \log K_F + ((n-1)/n) \log q_e \quad (9)$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e , est souvent exprimé en mg L^{-1} et q_e en mg g^{-1} , l'unité de K_F est $\text{mg}^{(1-n)} \text{L}^n \text{g}^{-1}$. La relation entre K_F et la capacité maximale d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = q_m/C_0^n \quad (10)$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption (Boast, 1988), alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

V.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (Dubinin et Radushkevich, 1947), ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e / q_{mD-R} = \exp (-\beta \varepsilon)^2 \quad (11)$$

q_{mDR} : capacité maximale d'adsorption dans les micropores

β : consante reliée à l'énergie d'adsorption par $E = 1/(\beta)^{0.5}$

ε : potentiel de Polanyi = $RT \ln (C_s/C_e)$

C_s : solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln (q_{mD-R}) - (RT/E)^2 \cdot \ln ((C_s/C_e)^2) \quad (12)$$

Le tracé de $\ln q_e$ vs $\ln (C_s/C_e)$ permet de déterminer q_{mDR} et E

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée à partir de l'isotherme de D–R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007).

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$: la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- E entre 8 et 16 kJ mol^{-1} : l'échange ionique est le facteur dominant.

- $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$: la sorption est dominée par diffusion intra particule (Rudzinski, et Plazinski, 2007).

V.4. Isotherme de Harkins-Jura

L'isotherme d'adsorption du Harkins-Jura (Harkins et Jura, 1944) peut être exprimée par la relation suivante :

$$q_e = (A / (B + \log C_e))^{1/2} \quad (13)$$

Où A et B sont des paramètres d'isotherme de Harkins-Jura.

La forme linéaire de cette équation est :

$$1/q_e^2 = B/A - 1/A \log C_e \quad (14)$$

L'isotherme d'Harkins-Jura est une équation décrivant la sorption en multicouche et peut être expliquée par une hétérogénéité dans distribution des pores.

V.5. Isotherme de Halsey

L'isotherme d'adsorption de Halsey (Halsey, 1948) peut être donnée par la formule suivante :

$$q_e = \exp ((\ln K_H - \ln C_e)/n) \quad (15)$$

Où K_H est la constante du Halsey

n : exposant ; l'isotherme de Halsey peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = (1/n \ln K) - (1/n \ln C_e) \quad (16)$$

Cette équation est adaptée à une adsorption multicouche. La correspondance entre les données expérimentales et théoriques témoigne d'une porosité hétérogène de l'adsorbant.

VI. Cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides.

VI.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren)

Dans le cas d'une réaction pseudo premier ordre, la vitesse d'adsorption est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante :

$$dq/dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (17)$$

Où k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg g^{-1}) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

L'intégration de l'équation (17) pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$, devient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1/2,303t \quad (18)$$

Certains auteurs proposent de déterminer la constante de vitesse globale à partir de l'équation suivante (Khan et al. 1995) :

$$\ln (1 - (C_0 - C_i) / (C_0 - C_e)) = -K_0 t \quad (19)$$

C_0 : Concentration initiale (mg L^{-1})

C_i : concentration au temps t (mg L^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mg L^{-1})

t : temps (min)

K_0 : constante de vitesse globale (min^{-1})

VI.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo deuxième ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante (Ho et McKay, 1998) :

$$dq/dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (20)$$

Où :

K_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre

En intégrant l'équation (21) et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$, l'équation devient

$$t/q_t = 1/K_2 q_e^2 + 1/q_e t \quad (21)$$

VI.3. Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux (Lopez et al. 2000) et qui sont les suivantes :

1. Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
2. Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface absorbante ;
3. Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores ;
4. Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

VI.3.a. Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris (Elovich et Larionov, 1962). Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale. Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + X_i \quad (22)$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) ;

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}) ;

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite ;

T : temps (min).

VI.3.b. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes (Elovich et Larionov, 1962).

Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$dq/dt = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (23)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich dans les conditions initiales : $t \ll \alpha\beta$, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = (1/\beta) \ln(\alpha\beta) + (1/\beta) \ln t \quad (24)$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g mg^{-1}).

VII. Etude thermodynamique

Caractérisation thermique de l'adsorption :

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

$$(\Delta G) : \text{enthalpie libre de l'état final} - \text{enthalpie libre de l'état initial}$$

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé.

Phénomène d'adsorption

La faisabilité d'une réaction est définie par (ΔG) (kJ mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie, autrement dit la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas.

Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que (ΔG) soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (25)$$

ΔG : variation d'enthalpie (kJ mol^{-1})

ΔS : variation d'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) (Mechael, 1952).

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ mol^{-1} ; cependant, celle de la chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ mol^{-1} (Barrow, 1996).

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation 26.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation de Vant' Hoff

$\Delta G = - RT \ln K$ (Khan et al. 1995), nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (Chakir et al. 2002) :

$$\ln K = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (26)$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T : température $^{\circ}\text{K}$

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure de désordre.

Partie II

Matériels et méthodes expérimentales

Chapitre IV : Méthodes d'analyses

Dans ce chapitre nous présentons les principes ainsi qu'une description détaillée des procédures et des appareillages utilisés pour caractériser les minéraux argileux, les effluents et le dosage des colorants.

I. Méthodes de caractérisation des adsorbants

I.1. Granulométrie laser

I.1.1.Principe et but

Le but de cette manipulation est la détermination de la taille des particules qui constituent les ensembles de grains de substances diverses (telles que farines, poudres, sable...) et la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié.

La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser pour calculer les pourcentages des diamètres des particules correspondant à chaque fraction granulométrique.

I.1.2. Mode opératoire

- ❖ Imbibition à l'eau d'un échantillon d'argile.
- ❖ Tamisage par un tamis de 63 μm pour séparer les particules fines.
- ❖ Traitement avec H_2O_2 afin de se débarrasser de la matière organique qui fait agglomérer les particules et fausser les résultats.
- ❖ Vibration de la solution (échantillon d'argile + eau) dans le bain à ultrasons pour défloculer les particules.
- ❖ Nettoyage du circuit de mesure (cellule) pour éliminer les restes de particules.
- ❖ Mettre en mouvement la solution dans le circuit de l'appareil.
- ❖ Diffraction

Le faisceau des rayons Laser touche le grain puis se réfracte. Il sera détecté par un détecteur.

L'angle de réfraction varie selon la taille des grains. Il existe deux détecteurs dans l'appareil :

Un détecteur pour les particules fines et un autre pour les particules grossières.

L'analyse granulométrie a été effectuée sur la fraction entre 0,040 μm et 2000 μm . La représentation graphique des dimensions des mailles en fonctions des pourcentages permet de

déterminer la courbe granulométrie. La forme de la courbe obtenue apporte les renseignements suivants :

- Les dimensions du granulat,
- La plus ou moins grande proportion d'éléments fins,
- La continuité ou la discontinuité de la granularité.

I.2. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est un outil puissant pour l'étude de l'état solide cristallisé. Cette technique est indispensable pour l'étude des argiles. L'échantillon argileux solide est sous forme de poudre microcristalline.

Le diffractogramme X sur poudre nous renseigne sur la composition de la roche argileuse, et la présence d'impuretés ; tandis que les diffractogrammes enregistrés sur lames orientées, nous permettent de déterminer les propriétés structurales des argiles à savoir les paramètres de la maille et l'état de la cristallinité.

Principe

Le principe de la méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur les corps cristallins. Ces derniers sont considérés comme des assemblages de plans réticulaires, plus ou moins denses, séparés par des distances caractéristiques (distance réticulaire). Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment faible on peut obtenir des diffractions sur les plans réticulaires. Ainsi, un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans (hkl) que dans la mesure où il rencontre ces plans selon un certain angle dit angle de Bragg :

$$2d(hkl) \cdot \sin \theta = n \lambda \quad (27)$$

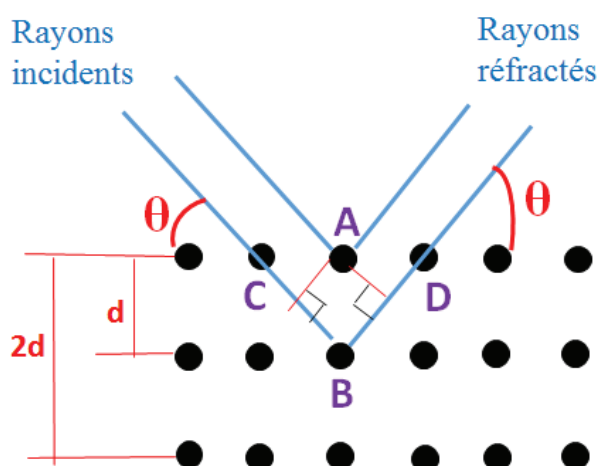
Avec

d : distance réticulaire

θ : angle de diffraction

n : ordre de réflexion

λ : longueur d'onde du rayonnement qui dépend de la nature de l'anticathode.



d = distance réticulaire

Cette méthode d'investigation reste la plus appropriée car elle demeure la plus susceptible de fournir assez rapidement toutes informations qualitatives et semi-quantitatives relatives au matériau argileux et de caractériser la fraction inférieure à $2\ \mu\text{m}$. Cette méthode est essentielle dans l'identification des assemblages argileux complexes.

Deux types de diffractogrammes sont classiquement établis dans les laboratoires d'analyses.

- Diffractogramme de poudre.
- Diffractogramme d'agrégats orientés.

Méthode de poudre

L'orientation des cristaux et donc des plans (hkl) est aléatoire dans la poudre. L'analyse quantitative du diffractogramme se fait à l'aide des fiches ASTM. Cette technique permet d'identifier les minéraux présents dans la roche totale ou le sol, et par une méthode semi-quantitative d'estimer les proportions des phyllosilicates et des minéraux associés aux argiles. Le calcul se base sur les surfaces des pics les plus intenses correspondant aux différents minéraux.

Méthode des agrégats orientés

Cette méthode a pour but la détermination précise des minéraux de la fraction $< 2\ \mu\text{m}$ et donc principalement des phyllosilicates. Le principe est d'orienter les argiles de sorte que les feuillets soient perpendiculaires au faisceau de rayons X afin de présenter le plus grand nombre de plan (00l). Il y aura renforcement des pics correspondant aux paramètres c des

argiles (équidistance des feuillets) caractéristiques des différents types d'empilement. Les différentes étapes de la préparation des lames destinées à la diffraction des rayons X sont :

- Tamisage sur un tamis de maille 63 μm pour éliminer le matériel grossier.
- Attaque ménagée des échantillons contenant des carbonates à l'acide chlorhydrique dilué 10%. Au cours de l'attaque, on agite constamment le bécher pour qu'il n'y ait pas de concentration locale très élevée et éviter de descendre vers des pH trop acides pour éviter la destruction des minéraux argileux. L'attaque se poursuit jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence.
- Lavage et défloculation par centrifugation durant 5 min à 2500 t min^{-1} .

La suspension obtenue est ensuite déposée sur une lame de verre avec une pipette. Quatre lames sont ainsi préparées pour chaque échantillon :

- Une lame « normale » sans traitement pour discriminer les argiles hydratables et les argiles à espace interfoliaire sec.
- Une lame traitée à l'éthylène glycol : la lame « EG » est soumise à une pulvérisation d'éthylène glycol. Celui-ci a la propriété de modifier la périodicité d'empilement de certains minéraux (exemple : smectites gonflantes) et de les faire gonfler.
- Une lame chauffée à 550 $^{\circ}\text{C}$ pendant 2 heures : cette cuisson entraîne une perte de poids, une destruction de la kaolinite et un déplacement de la réflexion basale (001) pour d'autres minéraux argileux (chlorite) et la déshydratation de certaines espèces d'argile (smectites et vermiculites).
- Une lame traitée à l'hydrazine pour confirmer la présence de kaolinite.

I.3. Analyses chimiques

L'analyse chimique permet de déterminer de manière quantitative la composition qui est souvent exprimée en pourcentage d'oxyde par rapport à 100 g d'argile (Govindaraju, 1965). Cette analyse permet de déterminer la formule structurale globale d'une argile monominérale, le taux de substitution octaédrique et tétraédrique, et la capacité d'échange cationique.

I.3.1. Spectrométrie de fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X (FX, ou XRF pour *X-ray fluorescence*) est une technique permettant l'analyse élémentaire.

Cette technique utilise des phénomènes physiques qui ont été découverts et développés dans le domaine de la physique quantique (effet photoélectrique, émission spontanée, diffraction des rayons X).

Cette technique permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eaux, ciments, polymères, verres... Cependant, elle ne permet pas de doser les éléments légers (faible numéro atomique Z) : la mesure des teneurs en hydrogène H, lithium Li et béryllium Be est impossible ; celle du bore B, du carbone C, de l'azote N, de l'oxygène O et du fluor F est délicate.

Globalement, on place l'échantillon à analyser sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet des rayons X, l'échantillon «entre en résonance» et réémet lui-même ses propres rayons X, c'est la fluorescence. Les pics caractéristiques des éléments sur le spectre en énergie des rayons X fluorescents, donnent une information qualitative des éléments existant ; la hauteur des pics permet de déterminer leur quantité.

La fluorescence a été utilisée pour les échantillons de Tabarka et Grombalia en préparant une pastille de 10 g d'argile. L'incertitude relative de l'analyse avoisine 1%.

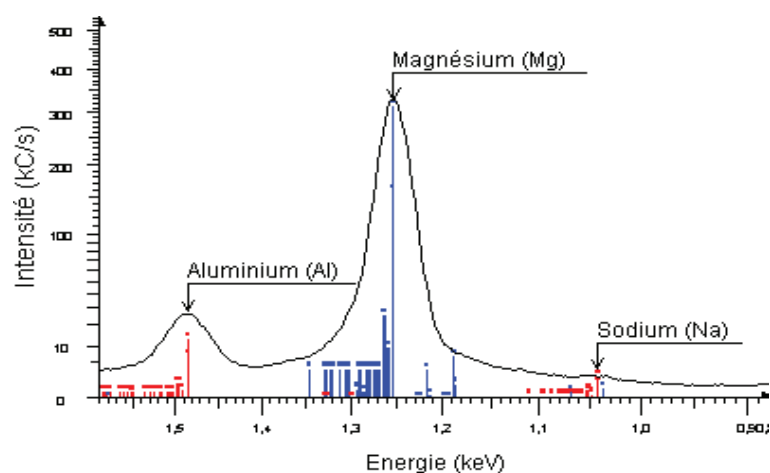


Figure 20 : Exemple d'un spectre en énergie du rayonnement fluorescent d'un échantillon

I.3.2. Spectroscopie d'émission en torche à plasma (ICP)

L'analyse chimique quantitative des argiles a été réalisée par spectroscopie d'émission en torche à plasma (ICP). L'ICP permet l'analyse des éléments majeurs ainsi que les éléments traces dans les roches, l'eau, les sols ainsi que la plupart des matériaux et matières organiques.

I.3.2. 1. Principe

La spectrométrie par couplage en plasma induit (ICP) constitue un des outils privilégiés pour le dosage d'éléments en solution. Les éléments susceptibles d'être dosés par ICP sont très nombreux (éléments métalliques et quelques éléments non métalliques). Le principe de la spectrométrie d'émission par couplage en plasma induit est basé sur la formation d'un plasma dans un flux de gaz rare. Ce plasma est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux. L'argon circule dans une série de tubes de quartz concentriques (torche), entourés par une spire (bobine d'induction). Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique qui engendre des courants induits. La torche étant alimentée en argon, ces courants produisent une étincelle. Cette étincelle permet l'excitation de l'argon gazeux. Les électrons sont alors accélérés par le champ électromagnétique. Il en résulte une collision entre les atomes d'argon et la production d'un grand nombre d'électrons et d'ions, eux-mêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'une partie du gaz soit ionisé. On obtient alors un plasma à une température voisine de 10000 °C. L'échantillon liquide est nébulisé puis transmis vers le plasma. Il subit différentes étapes (décomposition, atomisation et ionisation) qui conduisent à une excitation des atomes et des ions. Après cette excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière avec une longueur d'onde qui leur est caractéristique. Cette lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet le dosage.

L'appareil utilisé est un PERKIN ELMER 3300 et l'incertitude relative de l'analyse avoisine 0,05 %.

I.3.2.2. Préparation des échantillons

L'échantillon à doser est d'abord mis en solution, puis pompé et converti en un ensemble de très fines particules liquides dans un flux gazeux par nébulisation. Cet aérosol est par la suite transporté jusqu'au plasma, où il est vaporisé, dissocié en atome, excité et/ou ionisé. Chaque atome ou ion excité émet alors une radiation caractéristique lors de son retour à l'état fondamental. L'intensité de chaque rayonnement émis est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément considéré.

Un photomultiplicateur assure la conversion de l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en élément à doser.

I.4. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée dans la caractérisation de produits organiques et également utilisée dans l'analyse des produits inorganiques.

I.4.1. Principe

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux d'ondes électromagnétiques dans le domaine de l'infrarouge (0,7 μ m à 5 mm) qui vont exciter les mouvements de vibration des liaisons chimiques.

Chaque liaison, par exemple (C-O, C-C et O-H), est caractérisée par l'absorption de longueurs d'ondes spécifiques, liées à la nature de la liaison ainsi qu'à son environnement. Les vibrations mises en jeu sont de deux types : les vibrations de valence et les vibrations de déformation. L'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier permet d'examiner de faibles quantités de substances et d'avoir une résolution plus fine et un meilleur rapport signal sur bruit.

Les réseaux argileux sont constitués par l'assemblage d'atomes ou d'ions, quels que soient les arrangements ; les atomes et ions peuvent vibrer dans un domaine limité par rapport à leur position d'équilibre. Ils constituent des oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon leur nature, leur dimension et les types de liaisons qui existent entre eux. Ainsi les liaisons covalentes créent des fréquences élevées tandis que les liaisons ioniques créent des fréquences assez basses. La spectroscopie infrarouge est devenue une technique aussi essentielle que la diffraction aux rayons X pour l'identification des argiles. En outre elle peut donner des informations sur les liaisons qui peuvent exister entre l'argile, les molécules d'eau adsorbées et la présence d'hydroxyles structuraux difficilement mis en évidence par les études aux rayons X.

I.4.2. Mode opératoire

Les analyses IR ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Nicolet infrarouge 200. Les échantillons utilisés sont sous forme de pastilles contenant 1 mg d'argile mélangée avec 100 mg de bromure de potassium KBr. Le mélange est bien homogénéisé puis

compressé à 10 Tcm^{-2} , la pastille rigide obtenue est presque transparente.

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

I.5.1. Définition

La Capacité d'échange cationique est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral.

Elle s'exprime en méq/100 g d'argile. L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone interfoliaires).

La plus grande partie des cations échangeables est localisée entre les feuillets de l'argile, alors qu'une partie non négligeable l'est sur la surface externe (Grim, 1953).

La capacité d'échange cationique (C E C) varie suivant les minéraux, elle est de l'ordre de 3 à 15 méq/100 g pour une kaolinite, de 10 à 40 méq/100 g pour une illite, de 80 à 150 méq/100 g pour les smectites, de 20 à 30 méq/100 g pour l'attapulgite et la sépiolite, (Mouguin, 1928).

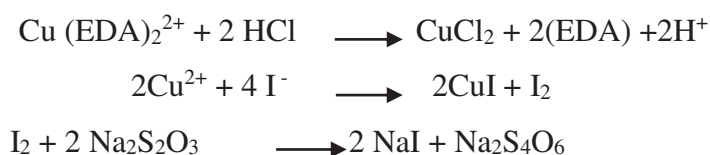
I.5.2. Mesure de la CEC par la méthode de Mantin

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique nous avons retenu dans le cadre de ce travail la méthode de Mantin utilisant l'éthylène diamine de cuivre, cette méthode est simple et efficace, car les argiles possèdent une grande sélectivité avec le cuivre.

La CEC mesurée par la méthode de Mantin est basée sur l'exploitation du caractère sélectif du complexe éthylène diamine de cuivre $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{2+}$ qui lui permet de se fixer sur l'argile de façon irréversible. La méthode repose sur la détermination de la quantité de $\text{Cu}(\text{EDTA})_2^{2+}$, fixée sur l'échantillon étudié. Ceci est réalisé par un dosage par retour de l'éthylène diamine.

La méthode consiste à mélanger une masse $m = 1 \text{ g}$ d'argile avec 8 mL du complexe $\text{Cu}(\text{EDA})_2\text{Cl}_2$ de concentration 0,1M, puis à ajuster par l'eau distillée jusqu'à un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$. La suspension obtenue est soumise successivement à une agitation pendant 30 minutes, puis à une centrifugation à une vitesse de 6000 tr/min durant 5 minutes. Un volume $V_2 = 15 \text{ mL}$ du surnageant est prélevé auquel nous ajoutons 5 ml de l'acide (HCl 0,5N) et 2 g d'iodure de potassium KI. La quantité I_2 formé est dosée par le thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration 0,05N). Le point d'équivalence est détecté par la disparition totale de la coloration jaunâtre de l'iode.

Les réactions mises en jeu au cours de ce dosage sont les suivantes :



Le dosage d'I₂ formé nous permet de déterminer la quantité de cuivre échangé par l'argile et donc la capacité d'échange cationique selon la formule suivante.

$$\text{CEC} = \frac{2(V_B - V_A) \times C_1 V_1}{V_2 \times m} \times 100 \quad \text{méq/100g d'argile}$$

C₁ : La concentration le thiosulfate de sodium en mol L⁻¹.

V_B : Volume de thiosulfate de sodium versé lors du dosage de l'essai du blanc en mL.

V_A : Volume de thiosulfate de sodium versé lors du dosage de l'échantillon en mL.

I.6. La surface spécifique

I.6.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène (BM)

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface, et en particulier ses surfaces interfoliaires. Le bleu de méthylène, dont nous présentons la formule chimique sur la figure 21, est un cation fréquemment utilisé. Les interactions électrostatiques entre les électrons π de ses cycles aromatiques et le feuillet chargé négativement lui permettent de recouvrir totalement la surface. L'éthylène glycol est également utilisé.

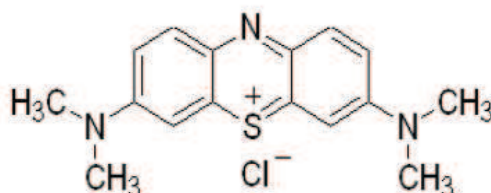


Figure 21 : Formule chimique du bleu de méthylène BM (Kipling et Wilson, 1960).

La quantité du bleu de méthylène adsorbée par l'argile et déterminée indirectement à l'aide d'un spectromètre en mesurant la densité optique du liquide obtenu après centrifugation.

Il est à noter que la mesure de la densité optique est faite à des solutions en bleu de méthylène de concentration inférieure à 7.10^{-6} mol L⁻¹ pour éviter la polymérisation du BM.

Mode opératoire

A partir d'une solution mère de concentration 1g L⁻¹ de bleu de méthylène sont préparées des solutions étalons. A une longueur d'onde égale à 663 nm, correspondant au maximum d'adsorption du bleu de méthylène (BM), la courbe d'étalonnage de la densité optique en fonction de la concentration du BM est tracée.

A une masse d'argile sont ajoutées des prises d'essais de différentes concentrations en BM. Les quantités de BM adsorbées par l'argile sont calculées par la différence entre les quantités initiales et les quantités restantes à l'équilibre.

La représentation graphique des quantités adsorbées (Cads) en fonction des concentrations initiales (Ci) [Cads = f(Ci)] permet de déterminer la CEC en détectant le point où la courbe Cads = f (Ci) cesse d'être linéaire. Sachant que 1 mL de BM correspondant à 3,12 méq, la CEC de chaque échantillon est déterminée, ce qui permet d'accéder à la valeur de la surface spécifique.

La surface Spécifique, Ss, est déterminée par la relation suivante

$$Ss = Mf \times Am \times 6,02 \times 10^{-2} \quad (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$$

Où Ss : Surface spécifique en m² g⁻¹

Am : Aire de la surface de la molécule de BM estimée à 125 Å².

Mf : La quantité absorbée en milliéquivalent de BM par 100 g d'argile.

I.6.2. Mesures de la surface spécifique par la méthode BET

La détermination de la surface spécifique à partir des isothermes d'adsorption d'azote par l'application de théorie de BET (Brunauer-Emmet-Teller) est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. La théorie BET repose sur l'hypothèse d'une adsorption multimoléculaire due à des liaisons faibles du type van der Waals. L'énergie d'adsorption d'une molécule sur la surface possède une valeur particulière.

Au-delà de la première couche d'eau, l'énergie d'adsorption d'une molécule est supposée être indépendante du rang de la couche. Le calcul complet pour obtenir l'équation BET de l'isotherme d'adsorption :

$$p / [V (p_0 - p)] = [1 / (V_M C)] + [(C - 1) / (V_M C)] * p / p_0$$

p : pression d'équilibre (kPa)

p_0 : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai (kPa)

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression p (L)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (L).

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 :

$$S_{BET} = (V_M N_a \sigma / 22,414) / m V_M$$

S_{BET} : surface totale de l'échantillon ($m^2 g^{-1}$)

M : masse d'échantillon (g)

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

N_a : nombre d'Avogadro (mol^{-1})

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2)

V_M : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat (cm^3).

I.7. Mesure du potentiel zêta par zétamétrie

Le potentiel zêta (ξ) des particules d'argiles permet une estimation de la charge de surface portée par celles-ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de composés organiques.

Le principe de la zétamétrie repose sur la mesure de la mobilité électrocinétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : c'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène

d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique. La mobilité U_e des particules est définie comme le rapport entre leur vitesse V et le champ électrique E appliqué : $U_e = V/E$. la mobilité électrophorétique (U_e) est liée à la valeur de la potentielle électrocinétique zêta (ζ).

Les mesures de la mobilité électrophorétique (U_e) des particules d'argile ont été effectuées dans une chambre d'électrophorèse propre, remplie d'une dispersion aqueuse d'argile diluée soumise à un champ électrique pendant quelques secondes. La tension appliquée à la cellule électrophorétique est de 100 V, et le pH de la dispersion aqueuse d'argile a été ajusté entre 2,5 et 12,5 par addition d'aliquotes de chacune des solutions de HCl ou de NaOH avant la mesure de la mobilité. Au moins trois expériences ont été réalisées pour chaque échantillon. Il convient de souligner qu'aucune sédimentation n'a été observée lors de la mesure, même à des faibles valeurs de pH, en raison de la faible vitesse de sédimentation des particules.

Les mesures de la mobilité électrophorétique des particules d'argiles étudiées ont été réalisées à température ambiante avec un Zetaphoremeter II apparatus (Jada et Erlenmeyer, 2012).

I.8. Mesure de charges de bords des argiles par titrage acido-basique

Le titrage acide-base (ou titrage potentiométrique) sert à déterminer certaines propriétés acido-basiques de surface des poudres comme la densité de charge de bords et le point de charge nulle apparent (PZNPC), c'est-à-dire la valeur de pH telle que la charge de surface est nulle.

Il existe deux types de charges de surface : les charges de bords et les charges des surfaces basales.

Dans cette étude, nous allons nous intéresser à la caractérisation des charges de bords qui est réalisée par la méthode du titrage potentiométrique acide-base.

La charge de surface en fonction du pH des suspensions d'argiles a été déterminée par titrage potentiométrique en utilisant le titrateur automatique (Titrand 905 Metrohm®) piloté par le Tiamo® logiciel (Vers.2.3). Il est équipé d'une électrode de pH combinée et d'une double burette, remplie de NaOH et HCl (0,1 M Titridose®). Les mesures ont été réalisées en mode monotone avec une mesure finale à pH fixe, après étalonnage avec des électrodes solutions standard (pH 4,00 et 7,00). Avant le dosage, les suspensions contenant 120 mg d'argile dans une solution de 30 ml de NaCl (électrolyte qui maintient constante une force ionique de 0,01

ou 0,1 M), ont été vigoureusement agitées sous atmosphère d'azote pendant une heure. Les données ont été acquises à l'aide d'un logiciel Tiamo® (Vers.2.3), avec les caractéristiques suivantes : MET U (méthode monotone titrage d'équivalence), incrément 2 ml, débit max. burette 2 ml min⁻¹, le signal maximal de dérive est 1,5 mV min⁻¹. Pour obtenir une courbe de titrage dans la plage de pH comprise entre 3 et 9, la consommation totale proton / hydroxyde par les échantillons a été calculée par la différence entre les quantités ajoutées de réactifs de titrage et la concentration finale de protons calculée à partir de l'équilibre du pH. Certains essais ont été dupliqués pour vérifier la reproductibilité analytique.

Densité nette de charge du proton (σ_H)

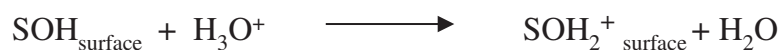
La structure cristalline d'un minéral idéal, c'est à dire sans substitutions, serait caractérisée par l'électroneutralité. Cette neutralité de charge est liée à la présence d'un équilibre entre les anions O²⁻ et OH⁻ et les cations Si⁴⁺ en configuration tétraédrique et Al³⁺ ou / et Mg²⁺ en configuration octaédrique. Toute interruption du réseau cristallin sur les faces de l'argile induit l'apparition de valences non satisfaites (liaisons rompues) en bordure des feuillets.

Lietard (1977) a montré que sur les bordures de feuillets, il existe trois types de sites (Si-O, Al-OH, Al-O) correspondant aux liaisons rompues. Ces sites sont caractérisés par la présence d'hydroxydes amphotères résultant de la conversion des liaisons rompues par hydratation de la surface lors de l'immersion du minéral dans l'eau. En fonction du pH, ces hydroxydes évoluent en donnant des charges positives ou négatives Davis (1978).

En milieu basique, l'hydrate SOH, où S représente le site cationique (Al³⁺, Si⁴⁺,...) réagit avec les ions OH⁻, et les particules se chargent négativement selon la réaction suivante :



En milieu acide, ce sont les ions hydroxonium H₃O⁺ qui réagissent et les particules se chargent positivement. La réaction peut être écrite sous la forme suivante :



La densité de charge de bords a été calculée à partir des courbes de titrage

potentiométrique acide/base comme l'a proposé Stumm (Stumm, 1992). Si tout acide ou toute base est absente (excepté l'acide de la surface minérale) et que le minéral est insoluble, alors H^+ est le seul ion majoritaire qui s'adsorbe (Dzombak et Morel, 1990 ; Davis et Kent, 1990). Il a ainsi été montré qu'en l'absence d'ions spécifiquement adsorbés, il est possible de calculer, à partir des courbes de titrage, la quantité de charge Q_H et d'en déduire ensuite la densité de charge nette du proton (σ_H). La quantité de charge de surface Q_H (mol g^{-1}) peut être calculée en fonction du pH à partir de la différence entre la quantité totale d'acide ou de base ajoutée et les concentrations en ions H^+ et OH^- échangés par l'oxyde. L'expression de la quantité Q_H peut s'écrire :

$$Q_H = \frac{C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]}{a} = \{SOH_2^+\} + \{SO^-\}$$

Où les concentrations entre {} indiquent les concentrations des espèces en surface, exprimées en mol kg^{-1} (par exemple : $[SO^-]/a = \{SO^-\}$), « a » étant la concentration massique de l'adsorbant, C_A et C_B sont les quantités d'acide (HCl) ou de base (NaOH) ajoutées durant le titrage (mol L^{-1}). $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations des ions H^+ et OH^- dans la suspension.

Elles sont déterminées par mesure du pH ($[H^+] = 10^{-\text{pH}}$).

Pour les minéraux argileux qui sont mis en jeu, les consommations et libération de protons qui ont lieu au cours d'un titrage résultent en fait d'au moins trois processus parallèles :

- Adsorption/désorption sur les sites de bordure (i.e aluminols, silanols),
- Hydrolyse éventuelle de cations libérés par dissolution du minéral,
- Compensation de la charge structurale.

La densité de charge nette du proton σ_H (C m^{-2}) peut être calculée à partir de la quantité de charge Q_H :

$$\sigma_H = \frac{Q_H F}{S}$$

Avec, S la surface spécifique de l'argile ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), F étant la constante de Faraday ($9,64 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$).

I.9. Mesure de potentiel d'écoulement

I.9. 1. Principe de la mesure

Dans le but de déterminer la présence et le signe de charges ioniques éventuelles sur nos échantillons, nous avons procédé à des mesures de potentiel induit d'écoulement (SIP : Streaming Inducted Charge Potential) avec un détecteur de charge de particules PCD (Particle charge detector). La mesure est basée sur un effet électrocinétique (le courant liquide induit un potentiel SIP).

Comme les autres effets électrocinétiques concernant les colloïdes, le SIP provient de la perturbation créée au niveau de l'environnement ionique de la double couche (où les ions positifs et négatifs compensent les charges adsorbées sur les particules). Cet appareil permet de déterminer les charges liées aux particules et aux macromolécules en mesurant le SIP. Mais, les valeurs de SIP ne donnent pas directement la charge réelle de la particule.

La charge ionique peut être évaluée par l'opération suivante :

Au moyen d'un réactif bien connu, anionique ou cationique, on décharge la suspension en additionnant des quantités dosées. On crée ainsi autour de la particule (macromolécule) chargée, une couche spécifique d'ions opposés qui arrivent à décharger le produit étudié jusqu'au point isoélectrique ($SIP = 0$).

L'appareil PCD utilisé est efficace en présence de polyélectrolytes que l'on ne peut visualiser en micro électrophorèse classique. Il est doté de deux voyants lumineux indiquant la polarité de l'échantillon. Le réactif (polyélectrolyte de signe opposé) doit alors être choisi en conséquence. Cependant, même lorsque les conditions expérimentales sont maintenues constantes, le SIP varie suivant les échantillons en fonction des paramètres tels que la conductivité, et suivant leurs aptitudes à se fixer sur les parois en téflon.

En fait, seuls la polarité et les points isoélectriques coïncidents strictement avec le potentiel zêta, qui est à la base théorique des mesures avec le PCD.

Remarque

Une condition nécessaire pour un titrage sensible est d'avoir un signal SIP suffisamment important (d'environ quelques centaines de mV). Si ce n'est pas le cas, on réduit la concentration en charge par dilution de l'échantillon, ce qui a pour conséquence de diminuer la conductivité et donc d'augmenter le signal SIP.

I.9. 2. Principe de l'appareil: Mutek PCD02

Pour obtenir le SIP, l'échantillon chargé doit être en partie adsorbé sur la surface, et un courant liquide de dispersion doit s'établir par rapport à cette surface. De ce fait, la distribution des ions mobiles de neutralisation de la surface chargée est perturbée, et il en résulte un SIP.

Le dispositif comprend un réservoir cylindrique et un piston axial. Ces deux éléments sont en téflon. La suspension à étudier est versée dans le cylindre. Le mouvement vertical (animé par un moteur) du piston force le liquide à circuler dans l'espace annulaire et entraîne de cette manière, le développement du potentiel SIP. Ce potentiel est mesuré entre deux électrodes en or, raccordées au système électronique d'analyse.

Outre le réservoir cylindrique en téflon comprenant les électrodes et le piston définissant un espace annulaire précis, l'appareil comprend un moteur qui anime ce piston, un amplificateur, ainsi que deux voyants lumineux (LEDS) indiquant la polarité de la charge immobilisée.

II. Méthode de dosage des colorants en solution – des effluents

II.1. Analyses des effluents

Les effluents avant et après traitement par les argiles ont été caractérisés du point de vue de la demande biologique en oxygène (DBO), de la demande chimique en oxygène (DCO), de la salinité, du pH, de la température de la teneur en phosphore total, en azote Kjeldahl, et en détergents. Les méthodes sont décrites dans l'annexe 1.

Le pourcentage de coloration de l'effluent avant et après traitement par l'argile a été déterminé à l'aide de la spectrométrie UV-visible (voir le principe dans le paragraphe II.3).

II.2. Quantification des colorants avant et après adsorption

L'efficacité de décoloration par l'argile a été estimée à partir de la quantité de colorant adsorbée, qui est déterminée par la mesure d'absorbance en spectrométrie UV visible.

II.3.Principe Spectrométrie UV visible

La spectroscopie UV-visible est une technique spectroscopique mettant en jeu des photons dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1400 nm). Soumis à un

rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et de la comparer à l'intensité (I_0) de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (Figure 22). Le rapport I_0/I , appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%). L'absorbance (A) est exprimée à partir de la transmittance : $A = \log(T)$

La fonction qui relie l'absorbance à la longueur d'onde de la lumière utilisée constitue le spectre électronique de la substance utilisée.

L'intensité et le positionnement des différentes bandes d'absorption observées sur ce spectre sont caractéristiques des structures électroniques particulières des divers groupements contenus dans le produit analysé. Ces groupements sont appelés chromophores, et sont responsables de l'absorption électronique. L'absorption d'énergie est quantifiée et résulte du passage des électrons de l'état fondamental vers un état excité d'énergie supérieure.

L'incertitude relative à l'absorbance est $\pm 0,003$.

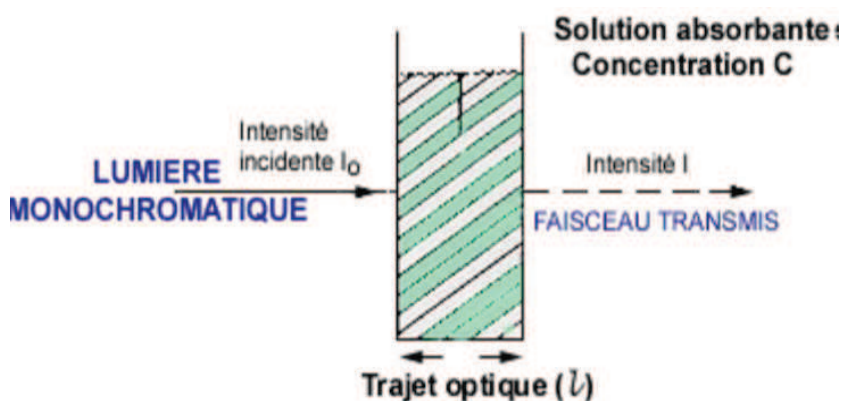


Figure 22 : Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption UV-visible

(Um5a_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/ F.GUEDIRA)

III. Méthodologies des expériences d'adsorption et de désorption

Afin de comprendre l'influence de la nature de l'argile, de la nature des charges de surface et de leur répartition, des cations compensateurs de charge, et de la nature de la solution sur les processus d'adsorption des colorants, des expériences de différents types ont été menées.

Nous avons étudié d'une part l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur les interactions colorants argiles (pH, temps de contact, température, concentration initiale du soluté et les additifs), et d'autre part nous avons testé des argiles de natures différentes :

- La fraction $< 2 \mu\text{m}$ du sédiment de Grombalia, Tabarka et Fouchana
- Deux argiles « standard » la kaolinite (KGa-2) et la palygorskite (PFI-1).
- Un sable de type de Fontainebleau

III.1. Expériences de type « batch »

Pour chaque expérience, le solide est mis au contact d'une solution d'eau distillée dans laquelle le colorant a été dissous. Pour chaque colorant (rouge RR 120, orange RO 84, bleu RB 160 et le disperse bleu DB 291), nous avons traité des volumes de solution identiques (100 mL) et de différentes concentrations en colorant.

Le mélange est agité pendant trois à quatre heures à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 450 rpm. Les échantillons sont collectés à intervalles de temps prédéterminés, à l'aide d'une micropipette, puis centrifugés à l'aide d'une centrifugeuse Jouan C4i. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par la spectrophotométrie UV-Visible. La quantité (q_t) de colorant adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_i - C_t) \cdot V/m$$

Le pourcentage de décoloration (R) est calculé à partir par la relation suivante :

$$R = ((C_i - C_t) / C_i) \cdot 100$$

Les incertitudes des concentrations et des quantités adsorbées ont été déterminées en utilisant les dérivés totaux des équations suivantes :

$$\frac{\Delta c_t}{c_t} = \frac{\Delta D O_t}{D O_t - d} + \frac{\Delta d}{D O_t - d} + \frac{\Delta c}{c}$$

$$\frac{\Delta q_t}{q_t} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta c_i}{c_i - c_t} + \frac{\Delta c_t}{c_i - c_t}$$

Les expériences de désorption ont été réalisées par immersion de l'argile chargée avec un colorant et des additifs, dans 50 ml d'eau déionisée pendant 2 h à température ambiante. Les échantillons ont été prélevés et centrifugés pendant 15 min à 3600 rpm, et la concentration de

colorant dans la solution de surnageant ont été analysés en utilisant le même appareillage que pour les expériences d'adsorption. La quantité de colorant désorbé est donnée par la relation suivante :

$$q_d = q_t - (C_i - C_d) \cdot V/m$$

$$C_d = (Doi \cdot C_i) / Do_f$$

Avec :

q_t : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}) ;

C_i : concentration initiale du colorant (mg L^{-1}) ;

C_t : concentration résiduelle à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

V : volume de la solution (L) ; m : masse de l'adsorbant (g) ;

$\Delta c, \Delta d$: les erreurs sur la pente ;

C : l'ordonné à l'origine ;

d : la pente de la courbe d'étalonnage ;

$\Delta v, \Delta m$: les erreurs de volume et de masse ;

R : pourcentage de décoloration (%) ;

q_d : quantité de colorant désorbé (mg g^{-1}) ;

Do_i : densité optique avant adsorption ;

Do_f : densité optique après adsorption ;

C_d : concentration résiduelle de désorption à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

III.2. Influence de la concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant à une vitesse égale à 450 rpm, 100 mL de solutions de colorant, au pH de la solution, mélangé avec 3 g d'argile et à température ambiante. Les concentrations choisies sont : de 5 à 120 mg L^{-1} pour le deux colorants RR 120 et DB 291.

III.3. Influence du pH

Nous effectuons la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (3, 5, 7, 9).

III.4. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants (100 mL), de concentrations égales à 30 mg L⁻¹ pour le Colorant RR 120 et 60 mg L⁻¹ pour le colorant DB 291 et au pH de la solution, plongées dans un bain pour garder la température étudiée constante. Nous ajoutons l'adsorbant (3 g) et nous agitons à l'aide d'un agitateur (MSC basic C) avec une vitesse égale à 425 rpm. Nous avons étudié l'adsorption aux températures suivantes : 20, 30, 40, et 50 °C.

III.5. Influence du temps de contact

Les expériences ont été réalisées en système batch ; nous mélangeons 3 g d'adsorbant avec des solutions de colorants (100 mL), en faisant varier le temps de contact de 15 à 120 minutes, dans les conditions opératoires suivantes : des concentrations égales à 30 mg L⁻¹ pour RR 120 et de concentration égale à 60 mg L⁻¹ pour le colorant DB 291 à pH de la solution et à température ambiante.

III.6. Influence de la concentration de sel ajouté

L'effet de la force ionique a été étudié à une concentration de NaCl à 0,1 et 1 mol L⁻¹, à température ambiante, au pH de la solution, à 450 rpm et à des concentrations initiales de 30 mg L⁻¹ et de 60 mg L⁻¹ respectivement pour RR 120 et DB 291.

III.7. Influence des additifs

Les expériences ont été réalisées avec 3 g d'argile (<2 µm) en système batch, en mélangeant 100 mL de solutions de colorants RR 120 ou DB 291 de concentration de 25 et 30 mg L⁻¹, à pH naturel (6,3), et température ambiante (19°C), à une vitesse d'agitation constante de 450 rpm, et auxquels ont été ajoutés 20 mL de solutions d'additifs.

Chapitre V : Matériels

I. Adsorbants

Les argiles naturelles utilisées comme adsorbants sont issues de trois gisements différents en Tunisie (Grombalia, Fouchana et Tabarka). Elles ont été choisies pour représenter des argiles de natures minéralogiques différentes et donc des comportements à l'adsorption de colorants, supposés différents. En outre, deux argiles « standard » (Clay Source Repository) de type palygorskite (PFl-1) et kaolinite (KGa-2), et du quartz (sable de Fontainebleau) ont également été testés comme adsorbants des colorants. La palygorskite a été choisie pour sa grande capacité d'adsorption de polluants organiques et d'ions métalliques contrairement à la kaolinite. Le quartz a été étudié pour comparaison car ce silicate a également été utilisé dans certains travaux de la littérature, comme dépolluant d'effluents dans des colonnes de percolation, soit pur, soit en mélange avec des argiles (par exemple : McKay et al., 1980, 1981; Oladoja, 2006; Atun et al., 2009).

L'argile de Fouchana provient d'un gisement au Nord-Est de la Tunisie (figure 23). Elle est issue de sédiments argileux d'âge éocène supérieur à oligocène inférieur intercalés entre des bancs de grès plus ou moins tendres. Ces argiles de couleur jaune, marron, gris ou vert présentent par endroit des taches d'oxyde de fer.

L'argile de Tabarka provient du gisement de Sidi Badr qui est limité au Nord par la mer Méditerranée, à l'est par la montagne Jebel Touila, au Sud par le village de Ragoubet el Hammem, et à l'Ouest par la ville de Tabarka (figure 23). Elle est formée par des argiles numidiennes et de grès d'âge oligo-miocène.

L'argile de Grombalia provient d'une région située au nord-est de la Tunisie à environ 30 km au sud-est de Tunis (figure 23).

La palygorskite PFl-1 provient de la région de Gadsden, état de Floride (USA) et la kaolinite KGa-2 provient de l'Etat de Géorgie (USA).

Le sable de Fontainebleau provient de la forêt du Bassin parisien (département de Seine-et-Marne) (France).

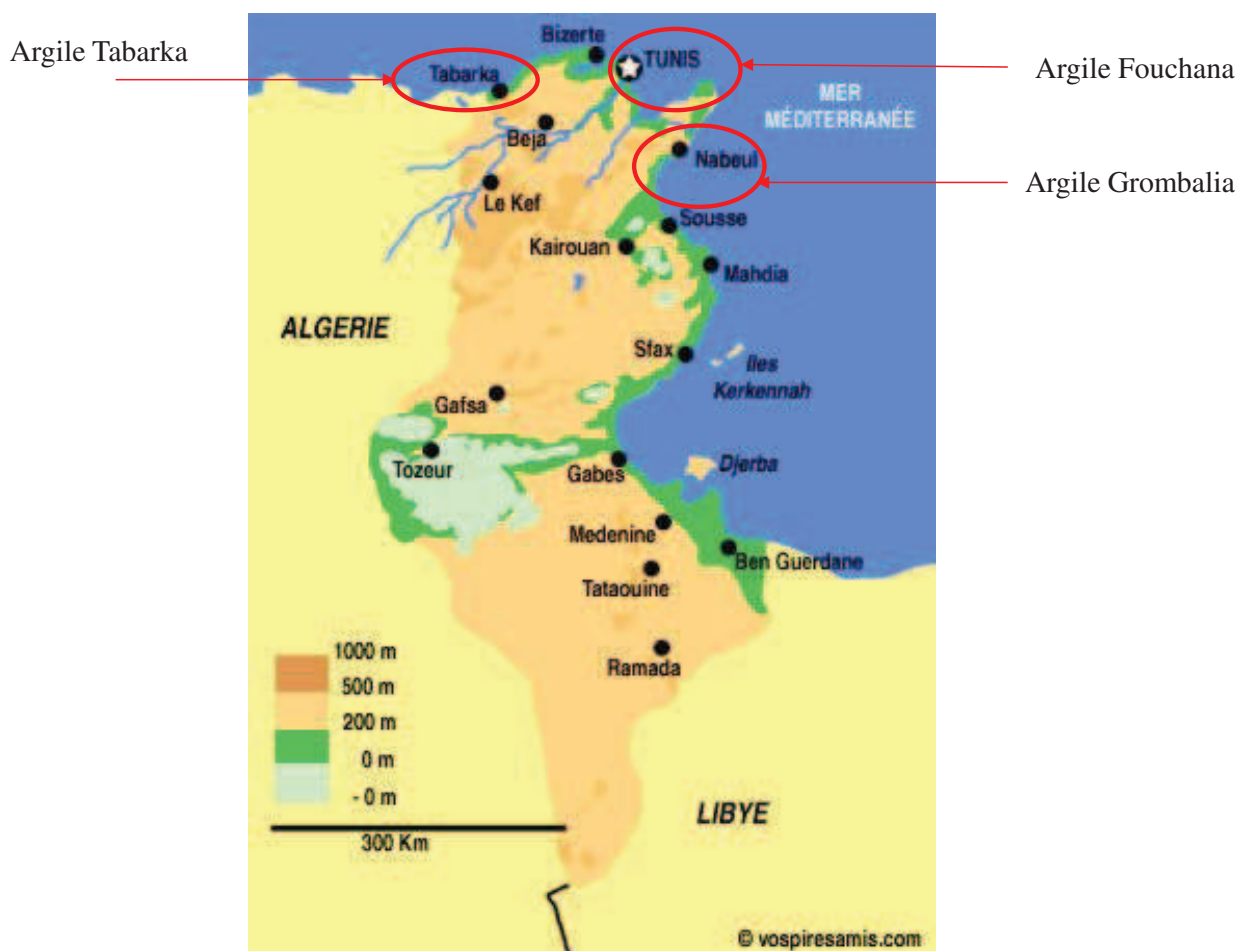


Figure 23 : Localisation des argiles utilisées dans cette étude

I.1. Analyse granulométrique

Les termes « argile », « limon », et « sable » représentent ici des fractions granulométriques. Ils correspondent pour l'argile à la fraction $< 2\mu\text{m}$, pour le limon à la fraction comprise entre $2\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$, et pour le sable à la fraction comprise entre $50\mu\text{m}$ et 2mm . Cette détermination granulométrique donne la distribution des particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent) et permet de connaître le niveau d'agrégation des minéraux argileux dans les échantillons, et indirectement l'existence d'une porosité inter-agrégat.

Les analyses granulométriques montrent que le sédiment argileux de Fouchana (annexe 2) est composé de 60 % d'argile (fraction $< 2\mu\text{m}$), de 39,5 % de limon (fraction comprise entre $2\mu\text{m}$ et $50\mu\text{m}$) et de 0,4 % de sable. Le sédiment argileux de Grombalia (annexe 2) est composé de 26,2 % d'argile (fraction $< 2\mu\text{m}$) de 72,8 % de limon (fraction comprise entre 2

μm et $50\ \mu\text{m}$) et de 1 % de sable (fraction comprise entre $50\ \mu\text{m}$ et $2\ \text{mm}$). Le sédiment argileux de Tabarka (annexe 2) est composé de 46,6 % d'argile (fraction $< 2\ \mu\text{m}$) de 44,3 % de limon (fraction comprise entre $2\ \mu\text{m}$ et $50\ \mu\text{m}$) et de 9,1% de sable. On constate que le sédiment argileux de Fouchana est plus riche en argile (fraction $< 2\ \mu\text{m}$) que Tabarka et Grombalia.

I.2. Analyse minéralogique

Les analyses minéralogiques de la fraction totale des échantillons montrent que : l'argile de Tabarka, comporte outre les minéraux des argiles, des minéraux non argileux représentés essentiellement par du quartz (annexe 3). Les argiles de Fouchana (annexe 3) et de Grombalia (annexe 3) comportent outre les minéraux des argiles, des minéraux non argileux représentés essentiellement par du quartz, de la calcite et du gypse.

La fraction inférieure à $2\ \mu\text{m}$ de l'argile de Tabarka est essentiellement composée de minéraux de type kaolinite (61 %) et d'illite (39 %). L'argile de Fouchana est composée de minéraux de type smectite et interstratifiés illite/smectite (60 %), de kaolinite (30 %), et d'une faible proportion d'illite (10 %), et l'argile de Grombalia est essentiellement composée de smectite. Le test Hoffman Klemens (Lim et al., 1986) réalisé sur l'échantillon de Fouchana a permis de déterminer que la smectite est de type beidellite, donc à déficit de charge tétraédrique dominant.

Les analyses minéralogiques de la palygorskite (PFI-1) et de la kaolinite KGa-2 montrent la présence d'impuretés comme le quartz.

I.3. Composition chimique

Les résultats des analyses chimiques des éléments majeurs dans la fraction $> 2\ \mu\text{m}$ des argiles (exprimés en pourcentages d'oxydes, annexe 4) indiquent un taux important et similaire en SiO_2 pour les trois échantillons (55,25 %, 52 % et 48,49 %). Cette silice est attribuable majoritairement aux argiles, et au quartz. Les taux d' Al_2O_3 dans les trois échantillons sont également similaires, et de 24,17 %, 22,7 %, et de 20,82 %. L'échantillon d'argile de Tabarka est légèrement plus riche en Al_2O_3 que les autres échantillons avec une teneur de 24,17%. Ces teneurs sont représentatives d'argiles alumineuses.

Les teneurs en CaO de 1,01 % et de 4,46 % dans les argiles de Fouchana et Grombalia respectivement, confirment la présence de carbonates dans ces échantillons, alors que les carbonates n'ont pas été identifiés dans l'argile de Tabarka (CaO : 0,16 %). Il faut noter qu'une

part de CaO peut également être attribuée aux smectites dans ces argiles à dominante smectitique.

Les teneurs en K_2O sont faibles (1,78 %, 2,5 %, 1,05 % pour les argiles de Tabarka, Fouchana et Grombalia respectivement). Ce potassium peut être attribué à l'illite, présente dans les échantillons de Tabarka et Fouchana. Les taux de K_2O ne reflètent cependant pas les proportions d'illite estimées dans les échantillons. Les taux de Na_2O sont faibles et attribuables soit à des feldspaths présents en impuretés, soit à du Na interfoliaire dans les smectites.

Le taux de Fe_2O_3 est faible dans l'échantillon de Tabarka (1,15 %), et assez élevé dans les échantillons de Fouchana et Grombalia (9,15 % et 8,97 % respectivement) ce qui est attribuable soit à des impuretés en oxydes de fer, bien qu'ils n'aient pas été identifiés en diffraction des rayons X, soit à la composition de la smectite (beidellite dans l'argile de Fouchana) et de l'illite.

Les analyses chimiques révèlent des quantités de TiO_2 et de Fe_2O_3 relativement importantes dans la kaolinite KGa-2. La palygorskite est aluminomagnésienne (Al_2O_3 : 10,4 % ; MgO : 10,2 %) et contient de faibles quantités de Ca, Na et K (CaO : 1,98 %, Na_2O : 0,058 %, K_2O : 0,80 %).

I.4. Caractérisation des argiles par spectroscopie infrarouge (Fouchana, Tabarka et Grombalia)

La spectroscopie infrarouge des argiles utilisées comme adsorbants a été menée afin d'identifier leurs vibrations caractéristiques à l'état naturel, pour pouvoir ensuite les comparer à celles obtenues après adsorption des colorants et des additifs considérés dans ce travail.

Les principaux types de vibration d'un phyllosilicate peuvent être décrits comme suit :

Les vibrations dues aux groupements OH de constitution :

- vibrations de valence entre 3750 cm^{-1} et 3400 cm^{-1}
- vibrations de déformation entre 950 cm^{-1} et 650 cm^{-1}

Les vibrations dues au réseau de Si^{4+} :

- vibrations de valence de Si-O entre 1200 cm^{-1} et 700 cm^{-1}
- vibrations de déformation de Si-O entre 600 cm^{-1} et 400 cm^{-1}

vibrations dues à l'eau d'hydratation des cations interfoliaires :

- les bandes de vibrations de valence sont comprises entre 3640 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} et se superposent aux bandes de valence des OH du réseau argileux. Les bandes de déformation se situent entre 1650 cm^{-1} et 1610 cm^{-1}

Les spectres IR des trois argiles naturelles présentent les mêmes modes de vibration avec des intensités différentes (annexe 5), les principaux modes de vibrations sont :

-La bande d'adsorptions observées à 3360 cm^{-1} et la bande à 1640 cm^{-1} sont attribués à la vibration du groupement OH de l'eau d'hydratation du réseau argileux.

-Les bandes de vibrations de déformation à 470 , 540 et 421 cm^{-1} correspondent respectivement aux groupements Si-O-Mg, Si-O-Al et Si-O-Fe.

-Les bandes de vibration (Al-Al-OH) de valence situées à 3645 cm^{-1} et celles de déformation à 916 cm^{-1} , indique pas le caractère dioctaédrique (Dixon, 1907).

-La forte bande située à 1036 cm^{-1} caractérise la vibration dans le plan et hors plan de Si-O (Farmer et Russell, 1964).

-les deux bandes situées à 695 et à 801 cm^{-1} sont caractéristiques du quartz, considéré comme une impureté présente dans la fraction argileuse.

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

Les valeurs de la capacité d'échange cationique des échantillons d'argile déterminées, sont données dans le tableau 10. Les capacités d'échange cationique des échantillons de Fouchana et Grombalia (des argiles riche en smectite) sont plus importantes que celle de l'argile de Tabarka qui est à dominante de kaolinite. La palygorskite possède une capacité d'échange cationique plus importante que la kaolinite KGa-2. Les argiles qui possèdent une capacité d'échange cationique importante sont efficaces dans l'adsorption des colorants cationiques.

Tableau 10 : Résultats de la mesure de la CEC

Echantillons	CEC (méq/100g)
Tabarka	14,9
Fouchana	41,5
Grombalia	38,3
Kga-2	3,3
Palygorskite	19,5

I. 6.Surface spécifique Ss

Les valeurs de la surface spécifique Ss des échantillons déterminée par la méthode (BM) et la méthode de (BET), sont présentées dans le tableau 10. Les argiles à dominante smectitique possèdent des surfaces spécifiques plus importantes que les argiles à dominante kaolinitique.

Tableau 11 : Surface spécifique par la méthode (BM) et la méthode de (BET)

Echantillons	Ss ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (méthode de BM)	Ss ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (méthode de BET)
Tabarka	187,8	80
Fouchana	326, 3	68
Grombalia	375,6	47
Kga-2	nd	23,5
Palygorskite	nd	136,4

Les argiles de Fouchana et grombalia est essentiellement composée de smectite ils possèdent des surfaces spécifiques et des capacités d'échanges cationiques plus importante que celles des argiles de Tabarka et KGa-2 qui sont à dominante kaolinitique. La palygorskite possède une Ss plus grande du fait de sa structure en brique.

I.7. Le sable de Fontainebleau

La composition minéralogique de la roche est de 100% de quartz, ce qui a été déterminé par diffraction des rayons X. L'observation par microscopie électronique à balayage montre que le sable est composé de grains de quartz bien triés avec une taille approximative de 200-300 μm . La surface spécifique est de $0,10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ (Nishiyama et Yokoyama, 2013).

II. Les effluents de teinturerie en Tunisie

L'industrie textile constitue un secteur aux activités multiples dont une partie concerne l'ennoblissement ; celle-ci comprend le désencollage, désensimage, débouillissage, blanchiment, mercerisage, et la teinture qui génèrent des effluents de compositions complexes. Les effluents choisis dans ce travail proviennent de deux industries textiles différentes, l'une spécialisée dans la confection et le délavage de jeans (industrie B), et l'autre dans l'ennoblissement textile (délavage et teinture) (industrie A). Ces deux effluents sont

différents par les colorants et les additifs utilisés et par leurs paramètres physicochimiques, (pH, salinité etc....) (Annexe 6). Les effluents ont été échantillonnés en sortie de process et contiennent donc les composés chimiques utilisés tout au long de la procédure de teinture. Les protocoles de délavage et teinture ont également été obtenus afin d'identifier ces différents composés et de déterminer leurs concentrations dans l'effluent.

Les effluents ont été caractérisés du point de vue de la demande biologique en oxygène (DBO), de la demande chimique en oxygène (DCO), de la salinité, du pH, de la température de la teneur en phosphore total, en azote Kjeldahl, en détergents.

III. Les colorants

Les quatre colorants utilisés sont l'orange (RO 84), le rouge (RR 120), le bleu (RB 160) et le disperse bleu 291 (DB 291). Les quatre colorants appartiennent à la grande famille des colorants azoïques. Les colorant rouge (RR 120), l'orange (RO 84) et le bleu appartiennent à la grande famille des colorants réactifs. Ces colorants réactifs doivent leur appellation à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone. Ils sont solubles dans l'eau grâce aux multiples groupements sulfonates qui rendent les molécules anioniques en milieux aqueux.

Le disperse bleu 291 (DB291) appartient à la grande famille des colorants dispersés qui sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

Les formules structurales des quatre colorants sont représentées sur les Figure 24 a, b, c et d

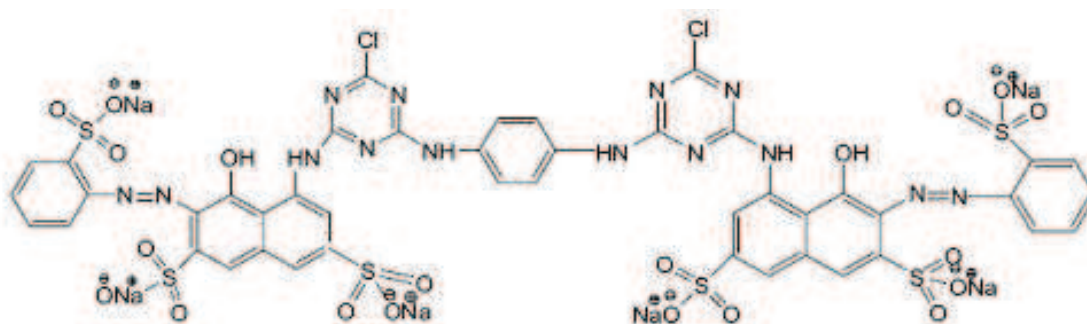


Figure 24a : Structure du colorant RR 120

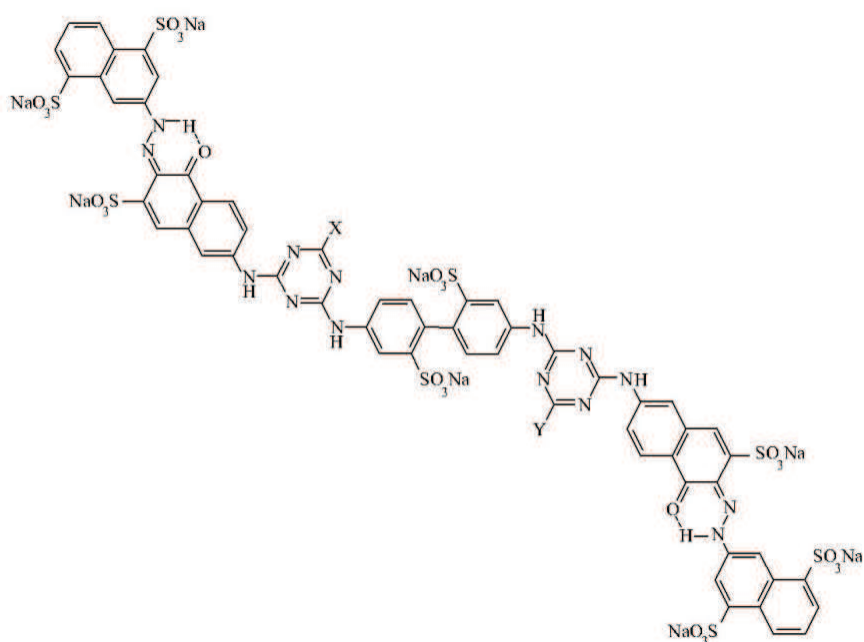


Figure 24b : Structure du colorant RO 84

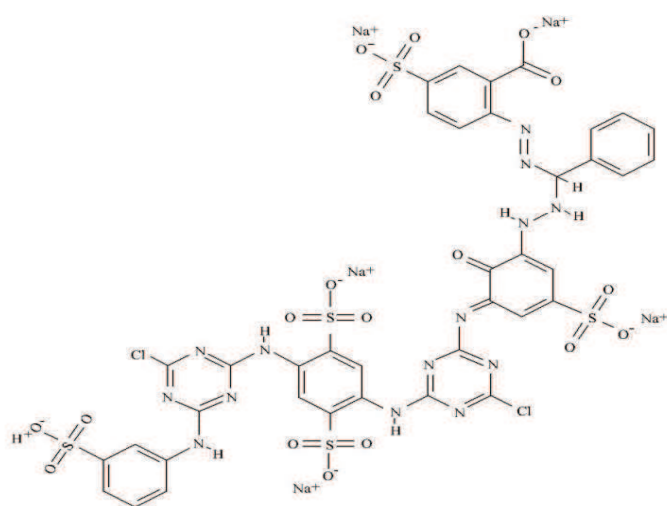


Figure 24 c : Structure de colorant RB 160

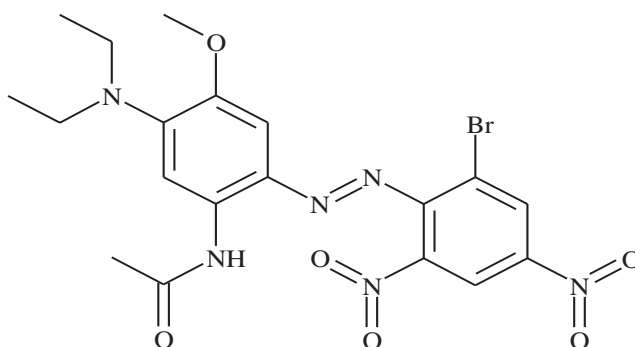


Figure 24d : Structure de colorant DB 291

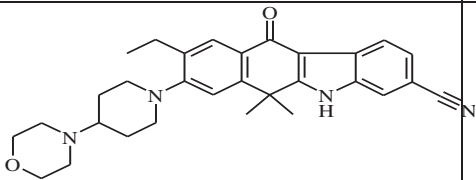
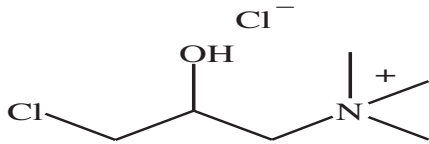
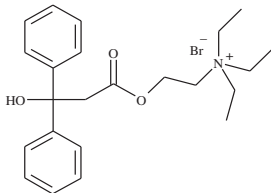
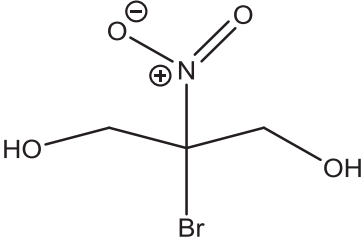
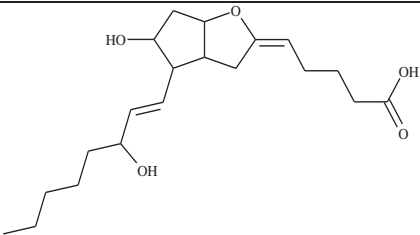
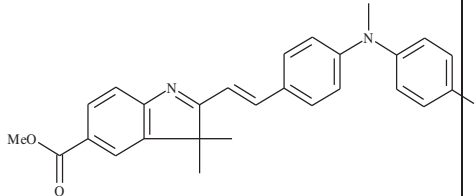
IV. Les additifs

Les additifs considérés dans cette étude sont ceux utilisés dans le process de l'industrie (industrie A) : CHT Catalase, Kollasol, Bactosol, Meropan DPE, Cotoblanc sel 200, et Duralkan FSR.

CHT Catalase est un auxiliaire enzymatique utilisé pour la destruction du peroxyde résiduel après le blanchiment de textile. Kollasol est un tensio-actif cationique composé de silicone mélangé avec des alcools supérieurs. Il agit comme un dégazeur et accélérateur de pénétration. Il est utilisé pour la cationisation de la cellulose avant la teinture avec des colorants anioniques (Kumar et al., 2013; Kamel et al., 2011). Meropan DPE est un acide polycarboxylique avec des phosphonates modifiés, il a le rôle d'un protecteur colloïde. Cotoblanc sel 200 est un mélange d'un agent séquestrant et de polymères avec une affinité pour les colorants ; il supprime les colorants réactifs non fixés sur les substrats cellulosiques. Bactosol est composé d'enzyme bactérienne pour matériaux cellulosiques dans les conditions acides ; il améliore l'aspect de la surface, et aide à la réalisation d'un effet délavé avec moins de pierres. Duralkan FSR est un produit de polycondensation azoté, il est formé de formaldéhyde et de métal libre, il s'agit d'un agent de fixation.

Les caractéristiques physiques et chimiques des additifs de teinture de textile utilisés dans cette étude sont présentées dans le tableau 12.

Tableau 12 : Caractéristiques physiques et chimiques des additifs de teinture de textile

Additifs	nom	Formule chimique	Structure moléculaire	Masse molaire (g/mol) et forme ionique
CHT Catalase	9-Ethyl-6,11-dihydro-6,6-dimethyl-8-[4-(4-morpholinyl)-1-piperidinyl]-11-oxo-5H-benzo[b]carbazole-3-carbonitrile CAS : 86352-20-7	$C_{30}H_{34}N_4O_2$		482,62 neutre
Kollasol	3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride CAS: 56780-58-6	$C_6H_{15}Cl_2NO$		188,12 cationique
Meropan	DPE-ethyl bromide CAS : 9015-54-7	$C_{23}H_{32}BrNO_3$		449-904 cationique
Bactosol	2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol CAS : 37259-58-8	$C_3H_6BrNO_4$		199,988 neutre
Cotoblanc	TRY 200 CAS : 136626-78-3	$C_{20}H_{32}O_5$		352 neutre
Duralkan	3H-Indole-5-carboxylicacid, 2-[2-[4-[(4-ethoxyphenyl)methyl amino]phenyl]ethenyl]-3,3-dimethyl-,methyl ester CAS : 86352-20-7	$C_{29}H_{30}N_2O_3$		454 neutre

Partie III

Résultats et discussions

Chapitre VI : Décoloration des effluents totaux par les argiles de Fouchana et de Tabarka

Dans ce chapitre on étudie l'efficacité de décoloration d'effluents par les argiles naturelles de Fouchana et Tabarka. Des tests d'adsorption ont été effectués sur des effluents réels (issus de deux industries A et B), mais aussi sur des effluents synthétiques afin d'étudier les effets combinés du sel et des produits chimiques ajoutés dans le procédé de teinture, sur le processus d'adsorption par les argiles naturelles brutes (la fraction totale) et par la fraction argileuse (fraction $<2\ \mu\text{m}$).

Des effluents synthétiques ont donc été préparés selon le protocole du procédé de teinture utilisé par l'industrie A (annexe 6), avec les colorants et les additifs fournis par l'industrie. Les effluents synthétiques correspondant aux différentes étapes du procédé de teinture ont été traités par les argiles. De plus, des expériences d'adsorption du colorant RR 120 seul, et associé à des produits chimiques, ont été réalisées afin d'identifier le rôle positif ou négatif de ces additifs sur l'adsorption du colorant anionique sur les argiles.

I. Prélèvement et conservation des échantillons de l'effluent teinturier

Les échantillons ont été prélevés sur la ligne de rejet des effluents dans le bassin de récupération à la sortie des machines. Les effluents totaux prélevés sont des mélanges d'eau de préparation, de teinture, de savonnage, et d'adouçissage. Ils contiennent donc un mélange de colorants et de différents additifs, dont des surfactants, ajoutés par la teinturerie. Les échantillons destinés à la caractérisation des différentes analyses ont été stockés dans des récipients en polyéthylène. Tous les récipients ont été préalablement nettoyés selon le protocole suivant : lavage avec un détergeant, rinçage à l'eau distillée, trempage dans une solution d'acide nitrique à 2 %, rinçage plusieurs fois à l'eau distillée. Les échantillons ont été conservés dans une chambre froide maintenue à environ 4 °C.

II. Présentation des travaux-Résultats-Discussion

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication parue dans le « Journal of Cleaner Production » présentée ci-dessous.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Cleaner Production

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



Treatment of dye-containing effluent by natural clay

Nejib Abidi ^{a, b}, Emna Errais ^d, Joëlle Duplay ^{b, *}, Amor Berez ^{a, b}, Amel Jrad ^c,
Gerhard Schäfer ^b, Malika Ghazi ^e, Khadija Semhi ^f, Malika Trabelsi-Ayadi ^a

^a LACReSNE, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna 7021, Bizerte, Tunisia

^b EOST-LHYGES, 1 rue Blessig, UMR 7517 CNRS – Uds, 67084 Strasbourg Cedex, France

^c Centre International de l'Environnement de Tunis (CIET), Bd du Leader Yassar Amfet, 1001 Tunis, Tunisia

^d LPMNMH, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna 7021, Bizerte, Tunisia

^e TERIVA Environment, 15 rue Beltz, 67460 Strasbourg, France

^f 4, rue de Marlenheim, 67000 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 January 2014

Received in revised form

14 August 2014

Accepted 14 August 2014

Available online 24 August 2014

Keywords:

Textile dyeing

Effluent

Adsorption

Raw clay

Reactive dye

Dyeing additives

ABSTRACT

Treatment of dye-containing effluents is a significant challenge because dyes are toxic and pose a threat to the environment. Recent studies have shown that natural clay is able to efficiently remove colour from effluents that contain dyes and various additives. The objective of this study is to investigate the combined effects of dyes, salts and auxiliary chemicals used in the dyeing process, on the adsorption process onto natural clay for the treatment of dye-containing effluents. Batch adsorption experiments were performed using real and synthetic effluents containing dyes (Reactive Red 120, Reactive Orange 84 and Reactive Blue 160), and natural clays (Fouchana and Tabarka). The results show that both of the natural clays are efficient in treating real effluents. Fouchana clay shows a higher efficiency than Tabarka clay in the decolouration of the most colour loaded solution. The added chemical of enzymatic nature (Catalase) facilitates the adsorption of anionic dyes onto clay, likely by electrostatic attraction interaction with the SO₃ groups in the dye, followed by the adsorption onto the clays, of the dye-enzyme system. The mixture of all additives, enhances the adsorption of dyes on the clays, and does not act as a barrier to the decolouration process. Therefore, clays which are inexpensive and effective adsorbents may be promising alternatives for the treatment of the textile dyeing effluents.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The textile industry releases large amounts of polluting effluents because of dyeing activities (O'Neill et al., 1999). It is estimated that 280,000 tons per year of textile dyes are discharged in such industrial effluents globally (Maas and Chaudhari, 2005).

In Tunisia there are approximately 2094 textile and clothing industries that consume more than 50 million cubic meters of groundwater, most of which is not renewable (UNEP/MAP/CP RAC, 2006). Although many studies seek to reduce the amount of water used in the dyeing process (e.g., Ozturk et al., 2014; Sala and Gutiérrez-Bouzán, 2014), or to use sustainable and environmentally friendly dyeing materials (e.g., Islam et al., 2013; Shahid et al., 2013), water resources and environmental pollution remain crucial problems in this dry climate region. In Tunisia, the volume of water

rejected by the industrial finishing sub-sector is estimated at 7502 m³/day and 50% of the industries possess a wastewater pre-treatment plant, with 31% of the industries that apply washes to jeans possessing such pretreatment stations (UNEP/MAP/CAR/PP, 2002). Therefore, industrial wastewater treatment is a major concern within Tunisian politics. The 10th Development Plan of Tunisia sets guidelines and objectives for the environment policy to mitigate environmental problems, and the main objectives of this plan include the improvement of waste management to prevent industrial pollution. Moreover, Tunisia possesses standards (NT 106.02, 1989) for the disposal of treated wastewater and its re-use for irrigation purposes.

Textile dyeing operations can use different classes of chemical dye and additional chemicals depending on the textile, which results in a mixed wastewater (Correia et al., 1994) comprised of residual dyes, auxiliary chemicals, surfactants, chlorinated compounds and salts (Pandey et al., 2007). The resistance of dyes to degradation makes their removal from textile wastewaters difficult because it is difficult to degrade the mixtures (dyes and additional

* Corresponding author. Tel.: +33 3 68 85 04 24.
E-mail address: jduplay@unistra.fr (J. Duplay).

chemicals) by conventional biological treatment processes (Chen et al., 2003; Rajamohan and Rajasimman, 2013). Therefore, the effluents remain mostly coloured when they leave the plant.

Moreover, dyes may affect the environment to which they are discharged and may be toxic to various organisms (Brown, 1987; Arruda Guelli Ulson de Souza et al., 2007). Therefore, the dye removal from textile wastewater is a great challenge, and a significant amount of research has been devoted to colour removal from textile effluents.

Traditional technologies to treat textile wastewater include various combinations of biological, physical, and chemical methods, but these methods require high capital and operating costs (Ramesh Babu et al., 2007). The most efficient methods are technologies based on adsorption from water onto activated carbon, which appears to be the best method of eliminating of dye. However, this process is expensive and difficult to regenerate after use. Therefore, inexpensive and effective alternative adsorbents are required, and many studies have been devoted to this search. Various types of adsorbents were tested for dye removal and include mineral or organic materials of natural and anthropogenic origin (Noroozi and Sorial, 2013; İsmail et al., 2014). Among them, clay minerals are an inorganic alternative adsorbent that provides several advantages, which includes its low-cost, abundant availability, non-toxicity and high potential of pollutant adsorption. Their adsorption capacity for cations and organic molecules is high because of their colloidal properties and negatively charged layers (Lagaly, 2006). However, their adsorption capacity is small for anions in natural conditions, but this can be enhanced using surfactants that change the surface charge of the clay from negative to positive or under acidic conditions when complexation occurs because of the amphoteric character of the crystal edges (Duc et al., 2006; Tombácz and Szekeres, 2006).

Previous studies however, showed that raw untreated clay is able to adsorb anionic dye, which is a process that should be difficult (Errais, 2011; Errais et al., 2010, 2011, 2012). Moreover, the natural untreated clay efficiently removed the colour of dye-containing effluents containing anionic dye and various additives (Errais, 2011). From these studies, it appears likely that the auxiliary chemicals used in the dyeing process play a role in the adsorption of dye onto clay. O'Neill et al. (1999) reported on other studies investigating real effluent treatment with various technologies (e.g., more recently Tahri et al., 2012), but to our knowledge, no research has focused on the effect of dyeing additives in the adsorption process of real effluent onto clay.

The main objective of this study is to investigate the combined effects of dyes, salts and auxiliary chemicals on the adsorption process onto natural clay for the treatment of dye-containing effluents. For this purpose, effluents from two different dyeing industries were selected and treated by two different types of clay. Moreover, a simulated effluent was created using the actual textile dyeing procedure to study the effect of the added chemicals on the adsorption process onto clay.

2. Adsorbent

The adsorbent clays used in this work which are commonly referred to as Fouchana and Tabarka clay, are from northeastern Tunisia. Their mineralogical composition was determined from the <2 µm fraction by XRD analysis. Fouchana clay is mainly composed of expanding smectite and non-expanding kaolinite and illite, and Tabarka clay is predominantly composed of kaolinite and illite. The proportions of each clay type (Table 1) were estimated by the reference intensity ratio method (RIR) using the software HighScore. The specific surface area (Ss) and cation exchange capacity (CEC) were measured by the BET and Metson methods, respectively

Table 1
Physico-chemical characteristics of Fouchana and Tabarka clays.

Parameter	Unit	Tabarka clay <2 µm fraction	Fouchana clay <2 µm fraction
Specific surface	m ² /g	47	80
CEC	meq/100 g	14.9	41.5
PZNPC	—	3.7	3.4
Smectite	%	0.0	60
Kaolinite	%	62	30
Illite	%	38	10
SiO ₂	%(weight)	55.3	52.1
CaO	%(weight)	0.16	1.01
Na ₂ O	%(weight)	0.19	0.02
Al ₂ O ₃	%(weight)	24.2	22.7
MgO	%(weight)	5.39	2.17
Fe ₂ O ₃	%(weight)	1.15	9.15
K ₂ O	%(weight)	1.78	2.46
TiO ₂	%(weight)	—	0.92

(AFNOR NFX 31–130), and the chemical composition was obtained after borate fusion by ICP-AES (Jobin Yvon JY 124). The point of zero net proton charge (PZNPC) of Fouchana and Tabarka clays were determined from potentiometric titrations at different ionic strengths (Table 1).

3. Adsorbate

The real dye-containing effluents were supplied from the discharge of two textile factories (referred to as A and B) located near Tunis (Tunisia) that specialise in the washing of jeans and dyeing and finishing of cotton fabric, respectively.

Wastes produced during these processes contain different dyes and chemical substances, such as detergents, salts, auxiliaries (e.g., surfactants and emulsifiers), caustic soda and acids. The processes and chemicals used in A and B textile industry processes are summarised in Table 2. The effluent from the A industry was sampled at two different times (A1 and A2, Table 2) to show the variability in physico-chemical characteristics.

The synthetic effluent was created following the A textile industry dyeing procedure (Table 2A) on cotton fabric. An initial volume of 1 L of effluent was created by mixing the chemicals in a conical flask, with constant magnetic stirring, and on a hot plate depending on the procedure step. The different chemicals were supplied by the dyeing industry. There are five major steps, and each of them is followed by rinsing with hot water (90 °C). The first step of the procedure begins by preparing the cotton fabrics using a detergent and cationic enzymatic desizing bath in the presence of hydrogen peroxide at high pH and medium temperature (50 °C). This step is also removes impurities and bleach. The actual dyeing step starts with an enzymatic treatment to destroy residual peroxide followed by a supply of the dye bath that includes dye, salt and a cationic additive at high temperature (80 °C). The following soaping step uses a neutral sequestering agent to remove hydrolysed dye that remains on the cotton fibres. Fixing the colour is the next step, and it is completed using an additive to allow the dye to anchor to the cellulose fibre, which prevents colour bleeding during washing. The last step of the procedure is softening using a sequestering agent.

Three dyes were used in the simulated dye effluent. The reactive dyes C.I. Reactive Red 120 (RR 120), C.I. Reactive Orange 84 (RO 84), and C.I. Reactive Blue 160 (RB 160). They are called reactive because they include a chemically reactive group of either the triazine or vinylsulfone type. Their structure and characteristics are listed in Table 3. They are soluble in water because of their sulphonate groups.

Table 2
Steps and conditions during dyeing cycle in A industry, and washing cycle in B industry.

A industry	
Steps	Composition of A bath Per 1 L of water
1. Preparation: 50 °C, 100 mL; 50 °C; 50 min 20 mL; 50 °C; 5 min 20 mL; 50 °C; 30 min 98 °C; 30 min	Viscavin Kollasol Iok NaOH (2 g/L) H ₂ O ₂ (2.5 g/L)
Rince: 90 °C; 15 min; renewal of water; 20 mL; 10 min	Acetic acid CH ₃ COOH
2a. Enzymatic treatment: 100 mL; 40 °C; 10 min; pH = 6–8	CHT catalase Industrial salt (NaCl) (80 g/L) Meropan DPE
2b. Dyeing: 60 mL; 5 min 100 mL; 20 °C; 5 min 80 °C 22 mL; 40 min 80–85 °C; 20 min	Reactive red (RR 120) (0.4 g/L) Reactive orange (RO 84) (0.25 g/L) Reactive blue (RB 160) (0.025 g/L) Sodium carbonate Na ₂ CO ₃
Rince: 90 °C; 10 min renewal of water	
3. Saponification: 20 mL; 100 mL; 98 °C; 20 min	Acetic acid CH ₃ COOH (0.5 g/L) Cotoblanco (1 g/L) Rince twice
Rince twice: 90 °C; 10 min	
4. Fixing: 20 mL; 45 °C; 20 min; pH = 5.5; 100 mL; 45 °C; 20 min	Acetic acid (1.5 g/L) Duralkan FSR
5. Softening: renewal of water; 20 mL; 45 °C; 20 min	Acetic acid (0.5 g/L) Ecosoft
B industry	
Steps	Composition of B bath Per 1 L of water
Enzymatic treatment 55 °C; 10 min	1 g/L buffer PH 1% CT SOFT L 350
Rince 20 °C; 2 min	NaOH (0.5 g/L)
Bleaching 20 °C; 5 min 60 °C; 2 min	NaOH (2 g/L) sodium hypochlorite (1 cc/L) DENILITE II S
Stone wash 20 °C; 10 min	CROSMAT MF (0.3 g/L) 150% pumice stone
Softening without silicone 40 °C; 10 min	Acetic acid (0.25 cc/L) EVO SOFT EPS 100 (5 cc/L)
Softening with silicone 40 °C; 10 min 40 °C; 10 min	Acetic acid (0.25 cc/L) EVO SOFT EPS 100 (5 cc/L) EVO SOFT SXN 1% Acetic acid (0.3 cc/L) TUBINGAL 6069 (0.5 g/L) UNISIL H JET 1.5%

The chemicals added in the simulated effluent are of a different nature and composition and are summarised in Table 4.

4. Adsorption experiments

Effluent adsorption experiments were conducted at room temperature by mixing 100 mL of solution with 3–14 g of bulk natural clay at a constant stirring speed of 450 rpm, based on a previous study (Errais, 2011, and references therein). Samples were collected and centrifuged for 15 min at 3800 rpm. The discarded supernatant solution was analysed using a spectrograph (Perkin Elmer) by monitoring absorbance changes at $\lambda_{\max} = 553$ nm for effluent A and $\lambda_{\max} = 664$ nm for effluent B. The maximum of absorbance for each effluent was determined on the spectrum, after a scanning over the whole range between 400 and 800 nm. The relative error of the absorbance data was ± 0.003 .

Adsorption experiments were also conducted on simulated effluent following the dyeing procedure A, which used the reactive dye RR 120 alone (A1) and all three of the dyes (RR 120, RO 84, RB 160) together (A2). A volume of 100 mL of effluent was issued from

each of the steps (2–4), which was sampled, mixed with 3 g of clay and stirred for 2 h at a speed of 450 rpm. The samples were collected and centrifuged for 15 min at 3800 rpm, and the supernatant solution was analysed using the same apparatus described for the previous adsorption experiment, by monitoring absorbance changes at $\lambda_{\max} = 553$ nm for the mixture of the three dyes.

Single dye (RR 120) adsorption experiments onto Fouchana clay (<2 μ m fraction) were conducted by mixing 100 mL of solution with 3 g of clay and selected additives. Absorbance changes were monitored at $\lambda_{\max} = 535$. The error on the measured concentration of dye in solution (Ce), due to adsorption on the wall of the conical flask, was estimated to be 0.049 mg/L.

Desorption experiments were conducted by immersing the clay loaded with effluent chemicals in 50 mL of deionised water for 2 h at room temperature. The samples were collected and centrifuged for 15 min at 3800 rpm, and the dye concentration in the supernatant solution was analysed using the same apparatus described in the adsorption experiments.

5. Analytical methods

An XRD analysis of clay was performed on a Bruker D5000 diffractometer with a Cu anticathode at a voltage of 40 kV and a current of 30 mA. The XRD patterns of oriented samples were collected from scanning angles at 3°–65°, a 0.02° upward step, and a wave length of $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54056$ Å.

The conductivity of effluents was determined by a Tacussel model 123 conductometer. The pH was determined according to ISO 10523-2008 using a TW 330 pH meter.

The concentration of suspended matter (SM) in the water was determined by filtering (pore size of 1 μ m) and drying at 105 °C for 2 h (DIN EN 872-2005). The chemical oxygen demand (COD, mgO₂/L) is the O₂ concentration consumed by the dissolved and suspended oxidisable organic matter in 1 L of water, which was measured according to the standard titration method (NF, ISO 90-101, 2001).

The biochemical oxygen demand (BOD₅) was determined electrochemically by a dilution method wherein blocking nitrification was added and incubated for 5 or 7 days (ISO 5815, 2003).

The total phosphorus (P_T) was determined by the colourimetric method using ammonium molybdate (ISO 6878, 2004).

The total Kjeldahl nitrogen (TKN) was determined by the Kjeldahl method after mineralisation with selenium (EN 25663 ISO 5663, 1993).

The pH-dependent surface charge of the clays was determined by potentiometric titration (Basic Titrimo 794 Metrohm 2.794.0010) under CO₂-free atmosphere, using NaCl as electrolyte to maintain a constant ionic strength of 0.01 or 0.1 M. Prior to the titration, the suspensions containing 4 g clay were vigorously stirred, and bubbled with CO₂- and O₂-free argon (905 Titrande Metrohm) for half an hour. The potentiometric titration was performed by successive addition of HCl and NaOH by increments of 2 μ L, a dosing increments rate of 2 mL/min, and a maximum drift signal of 1.5 mV/min. The titration curve was obtained in the pH range between 3 and 9. The total consumption of proton/hydroxide by the samples was calculated by the difference between the added amounts of titrants, and the final concentration of protons calculated from the equilibrium pH. Some trials were duplicated to examine the analytical reproducibility.

6. Results

The results of adsorption experiments, of real and simulated effluents, and of dye in presence of dyeing additives, are presented in the following sections.

Table 3

Physical properties and molecular structure of Reactive Red 120, Reactive Orange 84 and Reactive Blue 160.

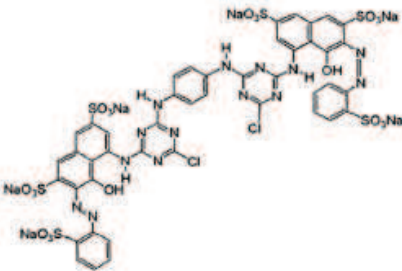
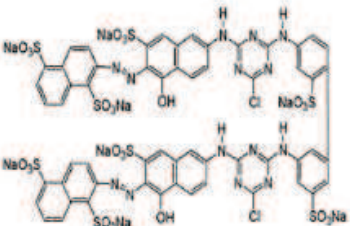
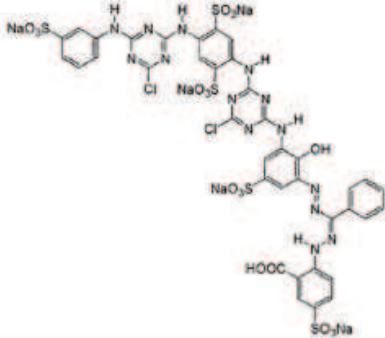
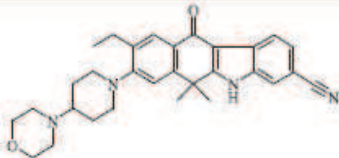
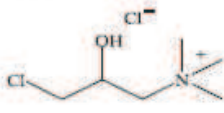
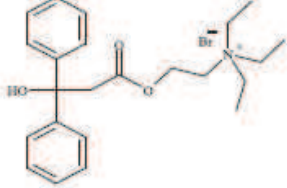
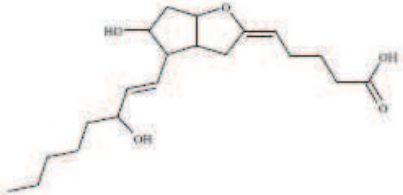
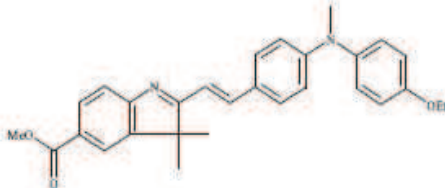
Reactive red 120 CAS number 61951-82-4 Chemical formula: $C_{24}H_{24}Cl_2N_{14}Na_5O_{20}S_6$ Molecular weight (g/mol): 1338.04 λ max (nm) = 535	Reactive orange 84 CAS number 91261-29-9 Chemical formula: $C_{28}H_{20}Cl_2N_{14}Na_5O_{26}S_8$ Molecular weight (g/mol): 1850.29 λ max (nm) = 495	Reactive blue 160 CAS number 71872-76-9 Chemical formula: $C_{28}H_{23}Cl_2N_{14}Na_5O_{18}S_5$ Molecular weight (g/mol): 1309.86 λ max (nm) = 610
		

Table 4

Characteristics of the textile dyeing additives used in the synthetic effluent.

Additives	Chemical name	Chemical formula	Molecular structure	Molecular weight (g/mol)
CHT catalase	9-Ethyl-6,11-dihydro-6,6-dimethyl-8-[4-(4-morpholinyl)-1-piperidinyl]-11-oxo-5H-benzo[b]carbazole-3-carbonitrile CAS Number 86352-20-7	$C_{30}H_{34}N_4O_2$		482.62
Kollasol	3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride CAS number 56780-58-6	$C_8H_{15}Cl_2NO$		188.12
Meropan	DPE-ethyl bromide CAS number 9015-54-7	$C_{23}H_{32}BrNO_3$		449.904
Cotoblanc	TRY 200 CAS number 136626-78-3	$C_{20}H_{32}O_5$		352
Duralkan	3H-Indole-5-carboxylic acid, 2-[2-[4-[(4-ethoxyphenyl)methyl]amino]phenyl]ethenyl]-3,3-dimethyl-, methyl ester CAS number 86352-20-7	$C_{29}H_{30}N_2O_3$		454

6.1. Kinetics and clay mass effect on adsorption of real dye-containing effluents onto clay

Effluent A was characterised by a high pH and salinity compared to effluent B, which had a higher load of suspended matter, phosphorus and nitrogen (Table 5). Effluents A1 and A2, which were sampled at different times, showed different BOD, COD and salinity values, which indicates the possible variability of effluent composition issued from the same industry depending on the period of sampling.

Tabarka and Fouchana clays had slightly different efficiencies with the effluent treatments. The kinetics of discolouration were similar for both clays in the first 2 h for the most loaded effluent (A), and Tabarka clay showed a steeper slow down afterwards. Moreover, a more highly significant percentage of discolouration was reached by Fouchana clay (Fig. 1a). In contrast, Tabarka clay's discolouration effect of effluent B was more rapid in the first 8 h. However, both clays showed a similar kinetic curve with a strong decrease in % colouration in the first 4 h, then a slow down for approximately 5 h and finally a plateau beyond which an equivalent percentage of discolouration was shown (Fig. 1b).

Both clays showed an improved discolouration efficiency with increased mass concentration from 30 to 140 g/L (Fig. 2a). However, there was no improvement for Tabarka clay beyond 140 g/L, whereas for Fouchana clay, the improvement was extended, although to a lesser extent. For effluents with lower loads, Tabarka was more efficient than Fouchana at the same mass concentration of clay <80 g/L (Fig. 2b). However, none of these clays showed a significant improvement beyond 80 g/L.

6.2. Physico-chemical characteristics of effluents after adsorption onto raw clay

Treatments were performed in the optimum conditions determined previously, i.e., with a same mass for both clays, of 80 g/L for the treatment of effluent B, and of 120 g/L for the treatment of effluent A. Most of the parameter values decreased after treatment by clay, except salinity that increased in the treatments with Fouchana clay (Table 5). This can be explained by the dissolution of gibbsite present in the Fouchana bulk clay, inducing a release of Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions and consequently the increase in salinity. A significant improvement was observed after 8 h in the conditions of the study (§ 2.2.1). Solutions tended to reach a neutral pH for effluent A but remained acidic for effluent B. The pH values of treated effluent A corresponded to acceptable values for release in aquatic environment ($6.5 < \text{pH} < 8.5$; NT 106.02, 1989); however, the values for effluent B did not. The values of BOD and COD met the conditions for release in public hydraulic domain but not in aquatic environments. The high values of salinity were of great concern; however, they may be lowered by using a coagulation-flocculation

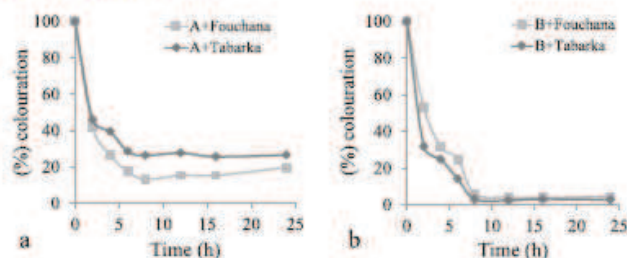


Fig. 1. Kinetics of real effluents A and B discolouration by Fouchana and Tabarka clays.

treatment (Errais et al., 2010). The treated water could be re-used for vegetation adapted to high salinity or soil leaching. Considering the stricter maximum acceptable levels for reuse in agriculture (NT 106.03, 1989), neither of the treated effluents A or B met the conditions for reuse.

6.3. Adsorption/desorption of simulated effluent solutions at different steps of dyeing procedure

The adsorption and desorption experiments using simulated effluents were performed to evaluate the role of the different additives at specific pH values, salinity and temperature conditions, and to evaluate the strength of pollutant retention by the clay. Therefore, we considered effluents issued from steps 2 (dyeing), 3 (saponification) and 4 (fixing) of the dyeing procedure A (Table 2), containing either one dye (RR 120) or a mixture of the three reactive dyes (RR 120, RO 84 and RB 160) (Fig. 3a and b). Step 5 was not considered because the piece of cotton did not release colour at that stage. The effluent issued from the dyeing step (step 2) with the maximum colouration, was considered as the reference solution set at 100% of colouration. The effluents from steps 3 and 4, and the supernatant solutions after adsorption were compared to the reference solution as can be seen on Fig. 3.

The step 2 effluent containing RR 120 dye (Fig. 3a) was strongly discoloured after adsorption onto the Fouchana and Tabarka raw clays, although the pH was high, which does not favour dye adsorption (Errais et al., 2011) (Table 6). Fouchana is slightly more efficient than Tabarka clay, with an amount of dye adsorbed at equilibrium (qe) of 1.1 mg/g and 0.97 mg/g, respectively. Moreover, the adsorption efficiency of both clays was improved when the 3 dyes were present (13% for Fouchana and 25% for Tabarka; qe = 2.6 mg/g and 2.3 mg/g, respectively) (Fig. 3b). The adsorption coefficient Kd (L/g) (Anderson and Christensen, 1988) defined as the ratio of the amount of dye (mg/g) adsorbed at equilibrium, and of the equilibrium concentration of dye in solution (mg/L), illustrates the affinity of the dyes with the adsorbent binding sites. The Kd values obtained for the adsorption onto Fouchana clay are of

Table 5

Physico-chemical characteristics of A and B textile dyeing industries'effluents before and after treatment by clay.

Effluent and clay type	pH	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Salinity (g/L)	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	DCO (mgO ₂ /L)	Pt ^a (mg/L)	NtK ^b (mg/L)	SM ^c (mg/L)
A1	11.7	2916	4.7	540	1554	nd	nd	150
A1 + Fouchana	7.3	2944	5.3	7	68	nd	nd	25
A 2	11.3	7530	4.2	190	311	6.6	33	140
A2 + Tabarka	8.0	7180	3.9	68	292	11	32	3
A2 + Fouchana	7.7	7970	4.4	78	280	8.2	25	13
B	7.6	2080	0.9	540	1110	68	45	238
B + Tabarka	5.9	2380	1.1	14	106	1.5	11	28
B + Fouchana	6.4	3780	1.3	11	181	0.9	9.4	45

^a Total phosphorous.

^b Nitrogen Kjeldahl.

^c Suspended matter.

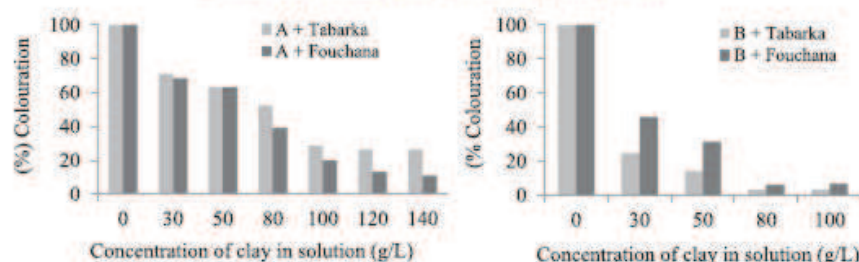


Fig. 2. Effect of Fouchana and Tabarka clay concentrations on the decoloration of real effluents A (a) and B (b).

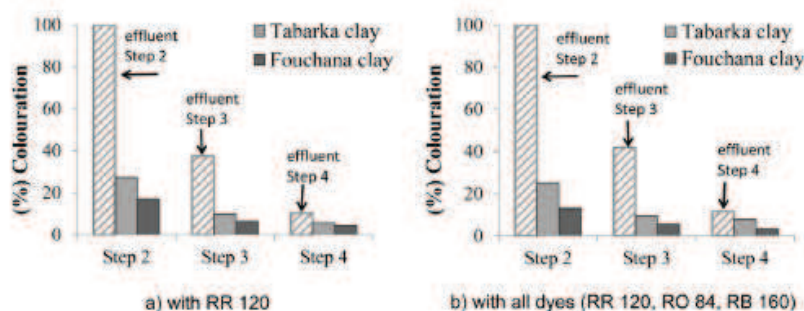


Fig. 3. Percentage of colouration after adsorption onto Fouchana and Tabarka raw clays of simulated effluents issued from dyeing procedure's steps 2, 3 and 4 with a) RR 120 dye, and b) with the 3 dyes.

0.16 L/g for RR 120 dye, and of 0.08 L/g for the mixture of dyes. They are much lower for the adsorption onto Tabarka clay (0.09 L/g and 0.03 L/g, respectively) showing the lower affinity of dyes for Tabarka clay compared to Fouchana clay.

Concerning the treatment of effluents issued from step 3 (Fig. 3a and b), dye loads of the effluent were strongly reduced (76%–85% decoloration), and the Fouchana clay had a higher efficiency and improvement when all the dyes were added. However, an almost complete decoloration was expected because the % colouration in step 3 of the initial solution was half of the reference solution, and the low pH conditions were expected to facilitate adsorption. Unexpectedly, the efficiency of the treatments for solutions with lower amounts of dye (step 4, one tenth of the reference solution) was lower and highly variable (6%–66% for Tabarka and 52%–62% for Fouchana), although the pH conditions should have been favourable to adsorption. This result indicates that the chemicals added in steps 3 and 4 do not allow an improvement in the adsorption as efficient as those in the step 2 effluent. Therefore, Cotobianc failed to facilitate or hinder adsorption onto clay, whereas the mixed chemicals CHT Catalase and Meropan DPE favoured adsorption or at least did not hinder it.

The desorption was higher for the dye adsorbed on Tabarka clay compared to Fouchana clay, regardless of the step effluent or the

single or the mixed dyes (Fig. 4a and b). However, Fouchana clay had a better release when the 3 dyes were present than for the single RR 120 dye.

Overall, the Fouchana clay was more efficient at adsorbing and binding the dye molecules, especially when CHT Catalase and Meropan DPE were added.

6.4. Adsorption of RR 120 dye with single and coupled added chemicals

Further adsorption experiments were performed to highlight the influence of the single additives CHT Catalase and Meropan DPE on the decoloration of step 2 effluent, which is the most loaded in dyes. Fouchana clay showed the greatest efficiency and was chosen for these experiments along with the RR 120 dye mixed with CHT Catalase, Meropan DPE or both additives together. The effect of salt and high pH were also investigated.

Fig. 5 illustrates the differences in adsorption efficiency depending on the added chemical. The amount of RR 120 dye adsorbed onto Fouchana clay without salt or additives and in natural pH (7) was used as the reference amount; therefore, it was set to 100%. The differences from this reference value of the adsorbed masses in the different experimental conditions (with salt, high pH

Table 6
pH conditions in initial solutions of dyeing steps and in the supernatant after adsorption onto clay.

	Step 2	Step 3	Step 4
pH of initial solutions			
RR 120	10.3	5.6	5.6
All dyes	10.4	5.8	5.6
pH of supernatant after adsorption			
F + RR 120	10.1	5.5	6.4
T + RR 120	9.9	5.8	6.1
F + All dyes	10.2	5.7	5.7
T + All dyes	10.3	5.6	5.7

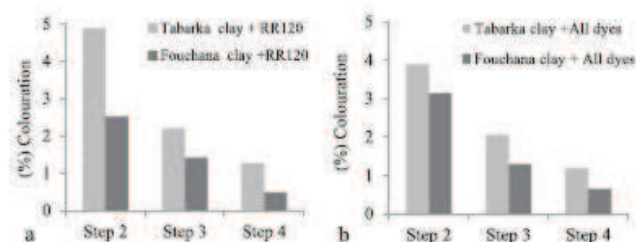


Fig. 4. Fig. 5 Percentage of remaining colour in the solution after desorption.

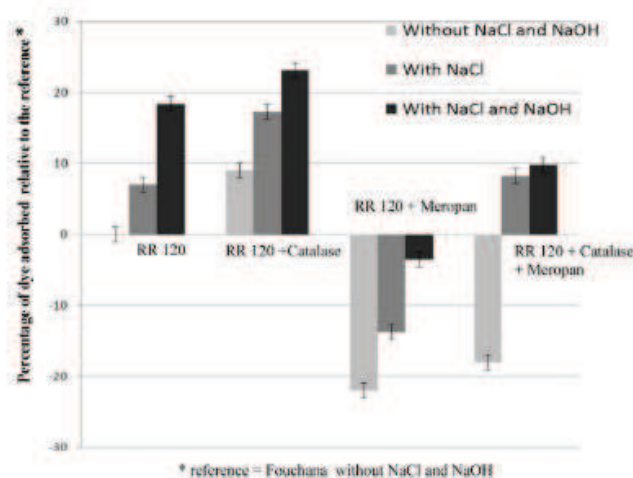


Fig. 5. Difference in percentage of RR 120 dye mass adsorbed onto Fouchana clay relative to a reference, at different conditions: in the presence of CHT Catalase, Meropan, and the mixture of dyeing additives, at ionic strength 1M and pH = 10.

and additives) are illustrated in Fig. 5. In terms of adsorption effectiveness, additives can be ranked from lowest to highest as follows:

Meropan DPE < mixture CHT Catalase and Meropan DPE < no additives < CHT Catalase.

In all cases, high ionic strength (1 M) and pH (=10) enhanced the adsorption.

6.5. Adsorption isotherms

The equilibrium modelling was studied for the adsorption of RR 120 dye (alone and in presence of CHT-Catalase) onto the Fouchana clay, which showed the highest efficiency. The results obtained using the Langmuir and Freundlich isotherm models are listed in Table 7. The Langmuir isotherm in both cases provides a better fit than the Freundlich isotherm, demonstrating that the dye alone and in the presence of CHT Catalase, form a monolayer on the surfaces of Fouchana clay.

7. Discussion

The results of the different adsorption experiments indicated that the efficiency in the adsorption of the studied dyes, is strongly dependent on the type of clay adsorbent, and of the chemicals

Table 7
Isotherm equations, constants, correlation coefficients (R^2), and sum square errors (SSQR) for RR 120 and all dyes (RR 120, RO 84, RB 160) adsorption onto Fouchana clays.

Model	Equation	Parameters	Parameters Fouchana + Fouchana + RR 120
Langmuir	$1/q_e = 1/(q_m K_L) + 1/q_m$	q_m (mg/g) = 54.6 K_L (mg/L) = 0.004 $R^2 = 0.99$ SSQR = 0.12	q_m (mg/g) = 30.3 K_L (mg/L) = 0.005 $R^2 = 0.99$ SSQR = 0.06
Freundlich	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + 1/n \ln(C_e)$	$n = 1.1$ K_F (mg/g) = 0.6 $R^2 = 0.95$ SSQR = 0.09	$n = 2.8$ K_F (mg/g) = 2.6 $R^2 = 0.98$ SSQR = 0.24

q_e : Amount adsorbed at equilibrium (mg/g); C_e : Equilibrium concentration (mg/L); q_m : Adsorption capacity (mg/g); K_L : Langmuir constant (L/mg); K_F : Freundlich constant (L/g); n : Freundlich constant.

added in the dye bath. This will be discussed in the following paragraphs in order to give some understanding of the adsorption mechanisms involved. Moreover, the potential environmental and economic benefits are presented.

7.1. Effect of additives

It was shown in our experiments, that the presence of all additives in the effluent improves the adsorption of dyes on clay. Moreover, the discoloration in the step 2 effluent, was mainly influenced by the presence of CHT Catalase, and enhanced by ionic strength and high pH. The Meropan DPE additive was a limitant factor for adsorption of dye on Fouchana clay.

Few studies have been devoted to the interactions between Catalase enzyme and clays, and even less to the interaction Catalase-azo dye. Cengiz et al. (2012) showed the remarkable adsorption capacities of bentonite and sepiolite for Catalase. They assumed that sorption occurred on neutral sites and that neutral complexes were formed through sorption of the organic cation on negative sites. Demirbas et al. (2013) studied the adsorption of Catalase on kaolinite and produced an adsorption increase by increasing the temperature as well as changing the zeta potential of the solid particles for kaolinite at a pH of approximately 5.8 after adsorption. Yang et al. (2013) studied the interaction between Catalase and Chrysoidine, which is an industrial azo dye. The authors showed that Catalase has two sets of binding sites for chrysoidine. Electrostatic forces play a key role in the binding on the first site, whereas binding at the second site seems to be driven primarily by hydrogen bonding and van der Waals interactions. Moreover, there is a stronger binding for the first site than the second one. Positive charges in CHT Catalase molecules created by moving the nitrogen electron pair (intramolecular conjugation) may allow electrostatic attraction with the RR 120 molecule via (SO_3^-) groups. Therefore, the improvement of RR 120 dye adsorption onto clay in the presence of Catalase may be explained by a good trapping of the dye by CHT Catalase in solution. Adsorption on clay of the dye-enzyme system may then be allowed by the strong affinity between clay surfaces and CHT Catalase as shown by Cengiz et al. (2012) and Demirbas et al. (2013).

To our knowledge, no study has considered the interactions between Meropan and clays or azo dyes. Given the cationic nature and low molecular size of the Meropan molecule it is highly probable that interactions between clays and Meropan molecules are of an ionic exchange nature either on mineral edge surfaces or in interlayer spaces. However, because of the negative charge of RR 120 dye and the positive charge of Meropan molecules, it is highly likely that the latter are fixed to the negative sites and partially neutralising the RR 120 molecules in solution. Adsorption on clay, particularly in their interlayer spaces but also on edges, would be very difficult, which would explain the reduced dye adsorption on clay in the presence of Meropan.

7.2. Influence of clay type

The Fouchana clay had a higher efficiency than the Tabarka clay in the treatment of the real effluents issued from industry A, whereas the reverse is observed for the effluent issued from industry B (Table 5). This may be related to the nature of the clay which is a mixture of kaolinite, smectite and illite in case of Fouchana clay, whereas Tabarka clay is dominantly composed of kaolinite. The adsorption mechanisms for the real effluents are difficult to fully explain, in the present state of knowledge. However, based on previous studies on the adsorption of the RR 120 dye onto the Fouchana clay, and a standard kaolinite KGa2 (Errais et al., 2011, 2012), some assumptions about the adsorption mechanisms

could be proposed. The previous studies allowed determining that kaolinite plays a major role in anionic dye adsorption. However, when chemicals such as surfactants are present, the adsorption of anionic dye is enhanced on smectite, contrary to kaolinite. The effluent A is more loaded than effluent B, in dyes but also in chemicals such as CHT Catalase which is likely to play the role of surfactant. Therefore, it is likely that the smectite in the Fouchana clay plays a major role in discolouration of effluent A, because of the presence of chemicals such as CHT Catalase, which help the smectite to adsorb the anionic dyes. The effluent B is less loaded than effluent A in dye, and also not loaded in added chemicals, which does not favour the adsorption of the anionic dyes onto the smectite, but in this case onto kaolinite.

7.3. Environmental and economic potential benefits

Textile industries produce a large amount of wastewater that is coloured, with high loading of inorganic salt, and various other chemical additives representing an environmental danger. Moreover, the supply of water remains a great problem in the Mediterranean countries, and the reuse of treated effluents represents a great challenge. In addition, the technologies to treat textile wastewater require high capital and operating costs because they combine various methods including for example adsorption on activated carbon, which is expensive and difficult to regenerate after use (Ramesh Babu et al., 2007). The results of our study show that clays may be alternative and complementary adsorbents, which are moreover inexpensive, because they are abundant. At the present state of knowledge, it is necessary to continue investigating the potential of these natural adsorbent, and also their potential use after adsorption in the manufacturing of bricks. The benefit would be environmental by the valorisation on one hand, of the adsorbent, and on the other hand of the treated water, thus reducing the water demand. The use of this alternative adsorbent would also bring economic advantages because of the low cost of the material, and potentially by its valorisation.

8. Conclusions

This work is the first study on the effect of additives from dye-containing effluents on dye adsorption onto clays. It was shown that raw untreated clays are able to discolour effluents from textile dyeing processes. Dyes are, however, better fixed on clay material containing a mixture of smectite and kaolinite, and efficiency of the clay is enhanced by the physico-chemical conditions, such as high ionic strength and high pH, in the effluents. Moreover, the adsorption process is favoured by chemicals of an enzymatic nature added during the dyeing process and released in the effluent. However, chemicals of a cationic nature hamper the adsorption because of their interaction with the ionic dyes. Therefore, raw clays are promising adsorbents for textile dye-containing effluents when additives are present in the releases. These results suggest that untreated clays might help clean up dyer effluent without requiring pre-treatment, which would contribute to a more sustainable process by combining a final use of the clay in the manufacture of bricks.

Acknowledgements

This work was performed within the framework of the PHC UTIQUE French-Tunisian project (12G21002) with support from the French Ministries of Foreign Affairs (MAE) and Education and Research (MESR) (825631D), and the Tunisian Minister of Higher Education and Scientific Research. The authors gratefully acknowledge the three anonymous reviewers for their constructive

reviews. The authors also thank the CITET (International Centre of Environment of Tunisia) for their analytical contribution, and the Tunisian textile companies for their collaboration in this project.

References

- Anderson, P.R., Christensen, T.H., 1988. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. *J. Soil Sci.* 39, 15–22.
- Arruda Guelli Ulson de Souza, S.M., Forgiarini, E., Ulson de Souza, A.A., 2007. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). *J. Hazard. Mater.* 147, 1073–1078.
- Brown, D., 1987. Effects of colorants in the aquatic environment. *Ecotox. Environ. Saf.* 13, 139–147.
- BS EN 25663, 1993. In: BSI (Ed.), ISO 5663:1984. Water Quality. Determination of Kjeldahl Nitrogen. Method after Mineralization with Selenium.
- Cengiz, S., Çavaş, L., Yurdaoğlu, K., 2012. Bentonite and sepiolite as supporting media: immobilization of catalase. *Appl. Clay Sci.* 65–66, 114–120.
- Chen, K., Wu, J., Liu, D., Hwang, S.J., 2003. Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. *J. Biotechnol.* 101, 57–68.
- Correia, V.M., Stephenson, T., Judd, S.J., 1994. Characterization of textile wastewaters – a review. *Environ. Technol.* 15, 917–929.
- Demirbas, O., Alkan, M., Demirbas, A., 2013. Surface properties of catalase and casein on kaolinite and design of experiments. *Micropor. Mesopor. Mat.* 172, 151–160.
- DIN EN 872, 2005. Water Quality – Determination of Suspended Solids – Method by Filtration through Glass Fiber Filters.
- Duc, M., Thomas, F., Gaboriaud, F., 2006. Coupled chemical processes at clay/electrolyte interface: a batch titration study of Na-montmorillonites. *J. Colloid Interf. Sci.* 300, 616–625.
- Errais, E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Ph. D. thesis. Strasbourg University, France.
- Errais, E., Duplay, J., Darraji, F., 2010. Textile dye removal by natural clay – the case study of Fouchana Tunisian clay. *Environ. Technol.* 31, 373–380.
- Errais, E., Duplay, J., Darraji, F., M'Rabet, I., Aubert, A., Huber, F., Morvan, G., 2011. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination* 275, 74–81.
- Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R., Darraji, F., 2012. Anionic RR 120 dye adsorption onto raw clay: surface properties and adsorption mechanism. *Colloid Surf. A* 403, 69–78.
- Islam, S., Shahid, M., Mohammad, F., 2013. Perspectives for natural product based agents derived from industrial plants in textile applications: a review. *J. Clean. Prod.* 57, 2–18.
- İsmail, O.E., Yildirim, L., Özdoğan, E., 2014. Use of almond shell extracts plus biomordants as effective textile dye. *J. Clean. Prod.* 70, 61–67.
- ISO 10523, 2008. Water Quality – Determination of pH.
- ISO 5815-2, 2003. Water Quality – Determination of Biochemical Oxygen Demand after n Days (BOD_n) – Part 2: Method for Undiluted Samples.
- ISO 6878, 2004. Water Quality – Determination of Phosphorus – Ammonium Molybdate Spectrometric Method.
- Lagaly, G., 2006. Colloid clay science. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science 1*. Elsevier Science, Amsterdam, pp. 141–245.
- Maas, R., Chaudhari, S., 2005. Adsorption and biological decolorization of azo dye reactive red 2 in semi continuous anaerobic reactors. *Process Biochem.* 40, 699–705.
- NFT ISO 90–101, 2001. Qualité des eaux – Détermination de la demande chimique en oxygène – Méthode par le bichromate de potassium.
- NT 106002, 1989. Tunisian Standard – Bylaw of 20 July 1989 by the Minister of the National Economy, Implementing the Tunisian Standard Concerning Wastewater Effluent Discharge in the Hydrous Medium.
- NT 106.03, 1989. Tunisian Standard – Decree of 13 December 1993 Modifying the Decree of 28 July 1989 by the Minister of the National Economy, Implementing the Tunisian Standard Concerning the Use of Treated Wastewater in Agriculture.
- Rajamohan, N., Rajasimman, M., 2013. Kinetic modeling of dye effluent biodegradation by *Pseudomonas stutzeri*. *Eng. Technol. Appl. Sci. Res.* 3, 387–390.
- Noroozi, B., Sorial, G.A., 2013. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review. *J. Environ. Sci.* 25, 419–429.
- O'Neill, C., Hawkes, F.R., Lourenço, N.D., Pinheiro, H.M., Delé, W., 1999. Color in textile effluent source, measurement discharge content and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009–1018.
- Ozürk, E., Karaboyacı, M., Yetiş, U., Yigit, N.O., Kitis, M., 2014. Evaluation of integrated pollution prevention control in a textile fiber production and dyeing mill. *J. Clean. Prod.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.064>.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L., 2007. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeter. Biodegr.* 59, 73–84.
- Ramesh Babu, B., Parande, A.K., Raghu, S., Prem Kumar, T., 2007. Textile technology. Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment. *J. Cotton Sci.* 11, 141–153.
- Sala, M., Gutiérrez-Bouzán, M.C., 2014. Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. *J. Clean. Prod.* 65, 458–464.
- Shahid, M., Islam, S., Mohammad, F., 2013. Recent advancements in natural dye applications: a review. *J. Clean. Prod.* 53, 310–331.

Tahri, N., Masmoudi, G., Elouze, E., Jrad, A., Drogui, P., Ben Amar, R., 2012. Coupling microfiltration and nanofiltration processes for the treatment at source of dyeing-containing effluent. *J. Clean. Prod.* 33, 226–235.

Tombácz, E., Szekeres, M., 2006. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* 34, 105–124.

UNEP/MAP/CP RAC, 2006. State of the Art of Sustainable Production in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 165. UNEP/MAP, Athens.

UNEP/MAP/CAR/PP, 2002. Prevention of the Pollution in the Textile Industry in the Mediterranean Region. CAR/PP document, Barcelona. Available online at: <http://www.cprac.org/>.

Yang, B., Hao, F., Li, J., Chen, D., Liu, R., 2013. Binding of chrysoidine to catalase: spectroscopy, isothermal titration calorimetry and molecular docking studies. *J. Photoch. Photobio. B* 128, 35–42.

III. Conclusion

Ce travail est la première étude sur l'effet des additifs présents dans les effluents de teinturerie, sur l'adsorption des colorants par les argiles.

Les résultats des expériences menées ici rejoignent celles de travaux précédents et confirment que les argiles naturelles sont efficaces dans la décoloration, et dans la réduction de la plupart des paramètres physico-chimiques des effluents des industries textiles considérées ici.

On observe une décoloration plus poussée lorsque le matériau argileux est composé d'un mélange de smectite et de kaolinite. L'efficacité en décoloration de ces argiles est améliorée par des conditions de force ionique et de pH élevés.

Les mécanismes d'adsorption dans le cas d'effluents réels, sont difficiles à expliquer pleinement dans l'état actuel des connaissances. Des études précédentes ont permis de déterminer que la kaolinite joue un rôle majeur dans l'adsorption de colorant anionique seul en solution aqueuse. Cependant, en présence d'agents tensio-actifs comme c'est le cas dans l'effluent, il est probable que l'adsorption de colorant anionique soit renforcée sur la smectite plutôt que sur la kaolinite. En effet, ce travail indique que le procédé d'adsorption est favorisé par les produits chimiques de nature enzymatique ajoutés au cours de la teinture et présents dans l'effluent, comme c'est le cas de CHT Catalase qui est susceptible de jouer le rôle de tensioactif. Au contraire, on a observé que les produits chimiques de nature cationique entravent l'adsorption en raison de leur interaction avec les colorants ioniques.

En conclusion, les argiles sont des matériaux adsorbants prometteurs pour le traitement des effluents de l'industrie de teinture de textiles.

Chapitre VII : adsorption-désorption du colorant RR 120 par l'argile de Fouchana–naturelle et modifiée organophile

Les argiles naturelles non modifiées de Fouchana et Tabarka ont montré leur efficacité dans la décoloration des effluents contenant divers colorants anioniques en mélange avec des additifs. Ceci suggère que les produits ajoutés aux colorants lors du process de teinture n'entravent pas l'adsorption des colorants anioniques sur les argiles, et pourraient même contribuer à une décoloration plus efficace. Dans ce cas, les additifs de teinture textile agiraient comme tensioactifs et modifieraient la surface des argiles en améliorant l'adsorption des colorants sur les surfaces modifiées.

Afin de tester cette hypothèse, nous avons étudié l'effet des additifs utilisés par l'industrie textile A (annexe 6) sur la décoloration de l'effluent par l'argile naturelle non modifiée de Fouchana, et comparé sa capacité d'adsorption avec celle de la même argile mais modifiée par un agent tensioactif cationique (hexadecyltrimethy-bromure -ammonium: HDTMA-bromure) pour la rendre organophile et augmenter sa capacité à adsorber des molécules anioniques.

L'argile modifiée par HDTMA a été caractérisée par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les expériences d'adsorption en batch ont été réalisées pour le colorant rouge RR120 en testant l'influence du temps de contact, du pH initial, de la concentration initiale de colorant, et des additifs de l'industrie textile A.

I. Synthèse de l'argile organophile

La synthèse se fait en deux étapes, la première étant de rendre l'argile homoionique par échange sodique, ce qui facilite ensuite l'échange avec la molécule de HDTM dans la deuxième étape.

I.1. Échange sodique

Une quantité de 100 g de la fraction $<2 \mu\text{m}$ de l'argile de Fouchana séparée par tamisage à $63 \mu\text{m}$, est mise en suspension dans 1 L d'une solution de chlorure de sodium (1M). Le mélange

est ensuite mis sous agitation à température ambiante pendant environ 12 h, puis centrifugé à 4000 tours min⁻¹, cette opération étant répétée en moyenne 6 à 7 fois jusqu'à saturation (van Olphen, 1963). Par ces opérations, les ions initialement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont substitués par le sodium, ce qui conduit à une argile homoionique sodique. La réaction d'échange sodique cationique qui a lieu entre l'argile et la solution de chlorure de sodium est la suivante :



- M : cation interfoliaire de l'argile brute M peut être : Mg²⁺, Ca²⁺, Li⁺, K⁺ ...

- x : charge du cation M.

L'argile sodique est lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séparée de ses impuretés par centrifugation à grandes vitesses (4000 tours min⁻¹). La loi de Stokes relie la vitesse de chute d'une particule dans un milieu visqueux à son rayon équivalent par la relation :

$$V = (D^2 \times (e_1 - e_2) \times g) / 18f \text{ (loi de Stokes)}$$

V = vitesse de chute

D = diamètre de la particule

e₁ = densité de la particule

e₂ = densité du liquide

f = viscosité du liquide

g = facteur d'accélération ($\omega^2 r$)

La suspension d'argile qui ne peut plus être centrifugée même à des vitesses supérieures à 4000 tours min⁻¹ est dialysée, afin d'éliminer le reste de chlore. L'élimination totale des chlorures est vérifiée en utilisant le test au nitrate d'argent :



La suspension (argile pure) est récupérée dans des béchers en téflon, séchée à l'étuve à 60°C, puis broyée à l'aide d'un mortier en agate afin d'être utilisée ultérieurement.

I.2. Échange par HDTMA

I.2.1. Généralités sur les différentes familles de tensioactifs

Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

- Les tensioactifs anioniques, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- Les tensioactifs cationiques, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative
- Les tensioactifs non-ioniques, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé
- Les tensioactifs zwitterioniques, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé.

Les argiles naturelles ou synthétiques sont hydrophiles mais, par un traitement chimique, peuvent être rendues organophiles c'est à dire compatibles avec les polymères organiques conventionnels. Parmi les méthodes de modification organophiles, l'échange cationique est la méthode la plus couramment mise en œuvre.

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammoniums. La substitution est réalisée en milieux aqueux, car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammoniums au sein des galeries interfoliaires. La présence des ions alkylammoniums à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats, confère à l'argile un caractère organophile. De plus, leur intercalation entre les plaquettes entraîne une augmentation de la distance interfoliaire. Il est à noter que l'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals.

I.2.2. Tensioactifs cationiques

Les principaux groupes polaires des tensioactifs cationiques sont donnés dans le tableau 13 :

Tableau 13 : Tensioactifs cationiques : X^- , désigne le contre-ion, les plus courants étant Br^- , Cl^- (Laughlin, 1994)

sels quaternaire d'ammonium	$RN^+(CH_3)_3, X^-$
Primaire, secondaire, tertiaire sels d'ammonium	$RN^+H_n(CH_3)_{3-n}, X^-$
Sels de N-alkylpyridinium	$RN^+C_5H_5, X^-$
Sels quaternaire de phosphonium	$RP^+(CH_3)_3, X^-$
Sels ternaire de sulfonium	$RS^+(CH_3)_2, X^-$
Sels ternaire de sulfoxonium	$RS^+(O)(CH_3)_2, X^-$
Bis (phosphoranylidyl) sels d'ammonium	$[R(CH_3)_3P^+N^+(CH_3)_3R]^+, X^-$

Les sels d'ammonium quaternaire sont parmi ceux les plus étudiés en physico-chimie.

Le HDTMA (hexadecyl trimethylammonium bromide) est la molécule avec laquelle ont été découverts les premiers matériaux mésoporeux par Mobil (Lagaly, 1986).



Figure 25 : structure d'hexadecyl trimethylammonium bromide $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-$

I.2.3. Mode opératoire de l'échange par HDTMA

La modification de l'argile de Fouchana par le polymère hexadecyltriméthylammonium du brome (HDTMA⁺) est décrite par (Baskaralingam et al., 2006).

10g d'argile sodique ont été mélangés avec 500 mL d'une solution de HDTMA de concentration égale à deux fois à la capacité d'échange cationique (2CEC) de l'argile sodique. Le mélange est ensuite agité durant 24 h puis centrifugé, l'opération est reproduite 3 à 4 fois afin d'assurer que les ions Na⁺ présents dans la couche interfoliaire soient substitués en quasi-totalité par HDTMA⁺. Le processus d'échange cationique peut être représenté par la figure 26 :

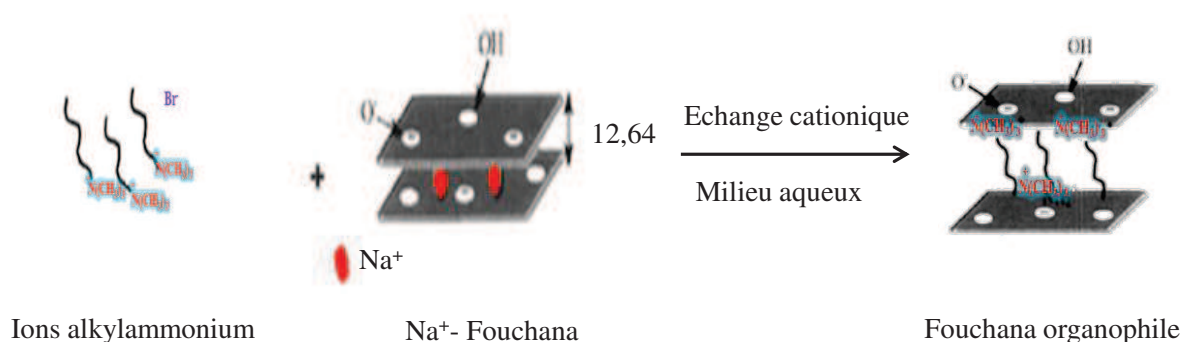


Figure 26 : Schéma représentant le processus d'échange cationique entre les cations alcalins (Na⁺) et les ions alkylammoniums

L'argile modifiée par HDTMA (HDTMA-Fouchana), est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions Br⁻ en excès, et on procède également à une dialyse si nécessaire. L'élimination totale des ions Br⁻ est vérifiée en utilisant le test au nitrate d'argent. L'argile organophile obtenue est séchée à 60°C, puis broyée et tamisée.

II Résultats

Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans la revue « Desalination and Water Treatment » dont la copie de la version finale pour publication est présentée ci-dessous.



Adsorption of anionic dye on natural and organophilic clays: effect of textile dyeing additives

Abidi Nejib^{a,b}, Duplay Joelle^{b,*}, Ayari Fadhila^a, Gangloff Sophie^b, Trabelsi-Ayadi Malika^a

^aLACREsNE, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna 7021, Bizerte, Tunisia

^bLHyGeS—UMR 7517 CNRS, EOST/Uds, 1 rue Blessig 67084 Strasbourg, France, Tel. +33 3 3 68 85 04 24; email: jduplay@unistra.fr

Received 21 November 2013; Accepted 22 January 2014

ABSTRACT

The adsorption of Reactive Red 120 (RR120) onto natural and organophilic clays was investigated. It showed that the organophilic clay fixed more RR120 dye molecules than the natural clay when additives are not present. The adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second-order model. Dye molecules formed a monolayer over the homogenous surface of the modified and unmodified adsorbent. When textile dyeing chemicals were added, the amount of dye adsorbed onto clay varied depending on the nature of the added chemical. However, on the overall, adsorption on the natural unmodified clay was enhanced, whereas it remained reduced or at least unchanged in case of the organophilic clay. Adsorption on both clays was enhanced when all additives were present together. Adsorption was also enhanced when non-clay minerals (>2 µm fraction) were present in the unmodified bulk clay sample. Fourier transform infrared spectroscopy analyses showed strong evidence of interactions between RR120 dye and clay and also with additives.

Keywords: Adsorption; Anionic dye; Textile dyeing additives; Organo-clay; Surfactant

1. Introduction

Dyes are used in many industries, such as textile, paper, leather, food, and cosmetic industries [1], and are known to be toxic to organisms when released in the aquatic ecosystem. They may alter the antioxidant defense [2], act as endocrine disrupting agents [3], induce cell death, chromosomal aberrations, nuclear alteration, and micronuclei [4,5]. In their review, Combes and Haveland-Smith [6] report that synthetic dyes

from the three major structural classes exhibit genotoxicity. Moreover, dyes are persistent in the environment. The Azo dyes for example, cannot be degraded by conventional aerobic sewage treatment plants because they are resistant to biological oxidative degradation [7]. The azo bonds can be reduced, however, producing aromatic amines which are resistant to further degradation and may thus be still toxic or genotoxic [8]. Drumond Chequer et al. [9] for example, studied azo dye Disperse Red 1 which has already been assigned as mutagenic in different cell systems; they evidenced in addition, that the dye still had

*Corresponding author.

mutagenic activity for the Salmonella/microsome assay after an oxidation or a reduction process. Another disturbing effect is related to the color persistence. The colored liquid waste released in waters impedes the sun light transmittance, thereby reducing photosynthesis and disturbing the natural balance of water life and the food chain [10–12]. The classic treatment method for removal of dyes in wastewater includes two steps: the first is a physico-chemical treatment which is characterized by the addition of chemical reagents (aluminum chloride and ferric chloride) and the second is biological which is carried out using activated sludge under aeration [13]. The difficulty with the use of coagulation–flocculation agent lies in the fact that it is virtually impossible to eliminate the total amount of dye in the water, in addition to poor settleability of formed flakes [14]. The biological treatment processes are rarely solely used because of the low biodegradability of dyes. Other physico-chemical treatments are used: they include chlorination, ozonation, reverse osmosis, ion-exchange, electrochemical [15], photochemical, and photocatalytic degradations [16]. However, all these methods are significantly different in terms of color removal, operation, and financial cost [17,18].

Among liquid waste treatment methods, adsorption is a technique relatively used and easy to implement. Activated carbon is the most widely used adsorbent because of its high adsorption capacity for organic materials [19]. This adsorbent however has a high cost and is difficult to regenerate. Therefore, search of more efficient and less costly adsorbents has attracted much interest. In the last few years, tests were performed on various kinds of adsorbents, such as rice husk [20–22], sugarcane bagasse [23], fibrous biomass [24], neem leaf [25,26], apple pomace, and wheat straw [27], reverse micelles [28], and various other adsorbents [29–48] for the removal of organic pollutants from wastewater. In this context, clays have gained a lot of interest because of their efficiency in the adsorption of organic and inorganic ions and molecules, their affordable cost and abundance [49]. Several studies showed that clay minerals, when modified by organic surfactants, become suitable materials for anions retention [50–54]. Therefore, the surface modification of clay minerals by intercalation of cationic surfactants, as for example quaternary ammonium compounds, has received great interest. It changes the surface properties from hydrophilic to hydrophobic and increases interlayer spaces, and thus the anions adsorption capacity.

Previous studies pointed out the efficient adsorption of anionic dye Reactive Red 120 (RR120) by raw untreated Fouchana clay composed of smectite,

kaolinite, and illite [55–58]. That natural untreated Fouchana clay also proved its efficiency in color removal from effluents containing various additives mixed with anionic dyes [55]. This suggests that additives do not hinder the adsorption of anionic dye on raw clay and even contribute to a more efficient color removal. In the latter case, textile dyeing additives would act as surfactants and modify the raw clay surface and consequently enhance dye adsorption on these modified surfaces.

In order to test this hypothesis we investigated the effect of additives from a textile dyeing industry on color removal by raw Fouchana clay and compared its adsorption capacity with that of Fouchana clay modified by a cationic surfactant (hexadecyltrimethylammonium bromide: HDTMA-bromide). Various techniques were used in the characterization of synthesized HDTMA-clay and natural clay, including X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Batch experiments were performed for RR120 dye adsorption on natural and modified Fouchana clay testing the influence of contact time, initial pH, initial dye concentration, and additives from textile dyeing industry.

2. Materials and methods

2.1. Adsorbent

2.1.1. Natural clay

Fouchana clay deposit is situated in the region of Fouchana, northeast of Tunisia. The clay mineralogical composition was determined on the <2 µm fraction by XRD analysis. The proportions of each clay type were estimated by the Reference Intensity Ratio method using the HighScore software (Table 1). Fouchana clay

Table 1
Physical and chemical characteristics of the Fouchana clay

Parameter	Unit	Fouchana clay <2 µm
Specific surface	m ² g ⁻¹	80
CECp	Cmol kg ⁻¹	34.3
PZNPC	–	3.4
Smectite	%	60
Kaolinite	%	30
Illite	%	10
SiO ₂	% (wt)	52.1
CaO	% (wt)	1.01
Na ₂ O	% (wt)	0.02
Al ₂ O ₃	% (wt)	22.7
MgO	% (wt)	2.17
Fe ₂ O ₃	% (wt)	9.15
K ₂ O	% (wt)	2.46
TiO ₂	% (wt)	0.92

is a mixture of expanding clay (50% smectite and 10% interstratified illite/smectite) and non-expanding clay (30% kaolinite and 10% illite). The non-clay minerals are mainly quartz (40%), calcite (10%), and gypsum (10%). The specific surface area (Ss) and cation-exchange capacity (CEC) were measured by the BET [59] and Metson methods, respectively (AFNOR NF X 31–130) [60]. The global Ss area is rather high owing to the proportion of expanding clay, and the CEC has an average value reflecting the mixture of clay species (Table 1). The chemical composition obtained after borate fusion by ICP-AES (Jobin Yvon JY 124) shows high silicium and aluminum contents due to the dominant quartz and aluminum-rich phyllosilicates composing Fouchana clay (Table 1).

2.1.2. Modified clay

The <2 µm size fraction of Fouchana clay was purified by repeated cation exchange in NaCl solution (1 M) followed by washing, sedimentation, and dialyzing operations [61]. The organo-clay was then prepared by slow addition of HDTMA-bromide solution into a suspension in water of purified clay. The procedure adopted is described by Baskaralingam [62] and consisted of 24 h—stirring at room temperature followed by washing with distilled water until a negative bromide test with 0.1 M AgNO₃ was obtained. The sample was finally dried at 60°C.

2.2. Adsorbate

The anionic dye RR120 chosen in this work was provided by a Tunisian cotton dyeing industry. The

characteristics and chemical structure of RR120 dye are listed in Table 2.

2.3. Textile dyeing additives

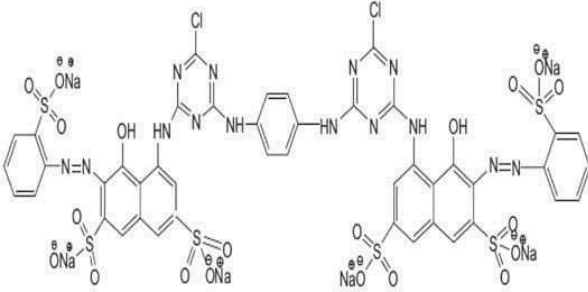
The textile dyeing set of additives chosen for this study is a selection of chemicals used in the same Tunisian industry as for RR120 dye. They are of different chemical nature and ionic form (Table 3). CHT Catalase is an enzymatic auxiliary used to destroy residual peroxide after textile bleaching. Kollasol is a hydrophilic silicone surface-active substance mixed with higher alcohols: it acts as a de-aerator and penetration accelerator. It is used to cationize cellulose before dyeing with anionic dyes [63,64]. Meropan DPE is a polycarboxylic acid with modified phosphonates; it has the role of protective colloid with sequestering properties for hardening agents when prewashing and dyeing cellulose and cellulose fiber mixtures. Coto-blanc sel 200 is a mixture of sequestering agent and polymers with affinity to dyes; it removes unfixed reactive dye from cellulose substrates. Bactosol CA LIQ C is a bacterial enzyme for cellulose in acidic conditions; it improves surface appearance and aids in achieving a stonewashed effect with less stones. Duralkan FSR is a nitrogenated polycondensate, formaldehyde and metal free. It is a fixing agent to improve wet fastness of direct and reactive dyeing.

2.4. Methods

2.4.1. Characterization of the adsorbent

XRD analyses were performed on a Brüker D5000 diffractometer with Cu anticathode at 40 kV voltage

Table 2
Physical properties and molecular structure of RR120

Dye name	Reactive Red 120
Chemical formula	C ₄₄ H ₂₄ C ₁₂ N ₁₄ Na ₆ O ₂₀ S ₆
Molecular weight (g/mol)	1338.04
λ max	535 nm
Molecular structure	
Water solubility	70 (g /L)
Class	Diazo (–N=N– bond)

4

and 30 mA current. XRD patterns of oriented samples were collected from 3° to 65° scanning angle, 0.02 s upward step, and a wave length $\lambda_{K\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$.

The infrared analysis of the <2 μm clay before and after dye adsorption was carried out on a Perkin–Elmer FT-IR spectrophotometer. The spectra were recorded in the region from 400 to 4,000 cm^{-1} with a spectral resolution of 2 cm^{-1} . KBr pellets were prepared by mixing 10 wt.% clay with 90 wt.% KBr and by pressing.

The pH-dependent surface charge of the clays was determined by potentiometric titration under CO_2 -

free atmosphere using NaCl as electrolyte to maintain a constant ionic strength of 0.01 or 0.1 M. Prior to the titration, the suspensions containing 4 g clay were vigorously stirred and bubbled with CO_2 - and O_2 - free argon (Sigma Oxiclear cartridge) (905 Titrandro Metrohm) for half an hour. The potentiometric titration was performed by means of an automatic titrator system Basic Titrino 794 (Metrohm 2.794.0010) with combined glass electrode (Metrohm 6.0234.500, Long Life) filled with 0.1 M NaCl in water.

The data were acquired with the help of the Tiamo light 1.2 (Metrohm AG Ltd, Herisau, Switzerland) soft-

Table 3

Physical and chemical characteristics of textile dyeing additives used in this study

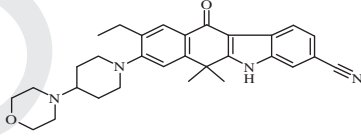
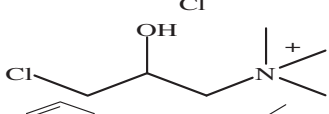
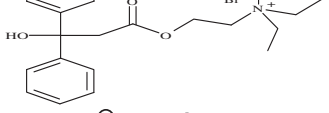
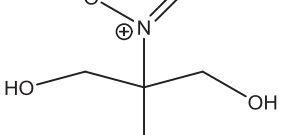
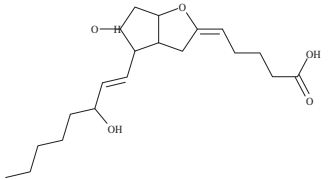
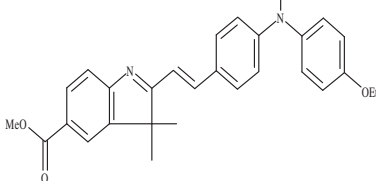
Additives	Chemical name	Chemical formula	Molecular structure	Molecular weight (g mol^{-1})
CHT Catalase	9-Ethyl-6,11-dihydro-6,6-dimethyl-8-[4-(4-morpholinyl)-1-piperidinyl]-11-oxo-5H-benzo[b]carbazole-3-carbonitrile CAS Number 86352-20-7	$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$		482.62
Kollasol	3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride CAS Number 56780-58-6	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}$		188.12
Meropan DPE	DPE-ethyl bromide CAS Number 9015-54-7	$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{BrNO}_3$		449.904
Bactosol CA LIQ C	2-Bromo-2-nitropropane-1,3-diol CAS Number 37259-58-8	$\text{C}_3\text{H}_6\text{BrNO}_4$		199.988
Cotoblanc Sel 200	TRY 200 CAS Number 136626-78-3	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_5$		352
Duralkan FSR	3H-Indole-5-carboxylicacid, 2-[2-[4-(4-ethoxyphenyl)methyl amino]phenyl]ethenyl]-3,3-dimethyl-, methyl ester CAS Number 86352-20-7	$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_3$		454

Table 4

Adsorption kinetic parameters of RR120 dye onto natural-Fouchana and HDTMA-Fouchana (pH = 6, $T = 25^{\circ}\text{C}$)

	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Elovich		Intra-particle diffusion				
	q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	q_e (g/mg min)	K_2 (mg/g min)	h (mg/g min)	R^2	α (mg/g min)	β (g/mg)	R^2	C (mg/g)	K_{ip} (mg/g min ^{1/2})	R^2
Natural-Fouchana	4.53	0.033	0.918	7.23	0.006	0.313	0.985	0.28	1.75	0.927	1.66	0.43	0.85
HTDMA-Fouchana	8.16	0.054	0.729	22.88	0.0081	4.248	0.998	0.049	3.87	0.877	13.48	0.931	0.757

ware, with the following characteristics: MET U (monotonous equivalence titration) method, increment 2 μL , dosing increments rate 2 mL/min, maximum drift signal 1.5 mV/min. To obtain a titration curve in the pH range between 3 and 9, the total proton/hydroxide consumption by the samples was calculated by the difference between the added amounts of titrants and the final concentration of protons calculated from the equilibrium pH. On the raw titration curves pH is represented vs. the concentration of added titrant (Ca and Cb for acid and base, respectively), the acid being set positive and the base negative ($\text{Ca} - \text{Cb}$). Some trials were duplicated to examine the analytical reproducibility.

2.4.2. Batch experiments

The adsorption of RR120 on natural (Fouchana) and modified (HDTMA-Fouchana) clays was investigated in aqueous solution in a batch system with respect to contact time, initial dye concentration, initial pH, and textile dyeing additives. The experiments were performed at room temperature (25°C) with a constant solution volume (V) of 100 mL. Preliminary experiments at a dye concentration of 30 mg/L were carried out to determine the mass of natural clay at which a maximum of dye molecules was removed from solution. Therefore, all experiments were conducted with a mass of adsorbent set at 3 g. The flasks were agitated on a mechanical shaker for 1 h to ensure that the equilibrium was reached. The reaction mixture was centrifuged and the supernatant was analyzed by measuring the absorbance at the wavelength corresponding to the maximum absorbance. The amount of dye adsorbed by the sorbent at time $t - q_t$ (mg/g), was calculated using the following mass balance relationship (Eq. (1)):

$$q_t \approx \frac{1}{4} \frac{\delta C_0}{C_0} \approx \frac{1}{4} \frac{\delta V}{V} = m \approx 1 \quad (1)$$

where C_0 is the initial concentration of the dye solutions (mg/L), and C_e is the equilibrium concentration of the dye solutions; q_t is the dye concentration on adsorbent at any time t (mg/g) (increased tenfold in Figures and Tables), V the volume of dye solution (mL), and m (g) the mass of sorbent.

2.4.3. Adsorption kinetics

The kinetics of RR120 adsorption onto natural (Fouchana) and modified (HDTMA-Fouchana) clays was investigated using four models: the pseudo-

Adsorption-désorption du colorant RR 120 par Fouchana –naturelle et Fouchana organophile

A. Nejib et al. / Desalination and Water Treatment XX (2014) XXX–XXX

Table 5

Langmuir and Freundlich isotherm constants for the adsorption of RR120 dye onto natural- and HDTMA-Fouchana clays without additives (pH = 6, T = 25°C)

Models	Equation	Parameters Natural-Fouchana+RR120	Parameters Fouchana-HDTMA+RR120
Langmuir	$1/q_e = 1/(q_m K_L) \times (1/C_e) + 1/q_m$	$q_m(\text{mg/g}) = 54.644$ $K_L (\text{mg/L}) = 0.0049$ $R^2 = 0.9988$ $\text{SSQR} = 0.12$	$q_m(\text{mg/g}) = 163.93$ $K_L (\text{mg/L}) = 0.0019$ $R^2 = 0.997$ $\text{SSQR} = 0.46$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$n = 1.039$ $K_F(\text{mg/g}) = 0.604$ $R^2 = 0.9565$ $\text{SSQR} = 0.09$	$n = 0.86$ $K_F(\text{mg/g}) = 1.46$ $R^2 = 0.974$ $\text{SSQR} = 0.6$

Table 6

Initial solution pH conditions in adsorption experiments of this study

	Without additives		Clay and dye solution with additives						
	Dye solution	Clay and dye solution	Duralkan	Meropan	Cotoblanc	Bactosol	CHT Catalase	Kollasol	All additives
pH of initial solution	6	5.3	6.1	8.5	5.8	5.7	6.1	6.7	8.5

first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle diffusion models.

The Lagergren pseudo-first-order equation is the following [65] (Eq. (2)):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

where K_1 is the equilibrium rate constant of pseudo-first-order adsorption (1/min), q_e and q_t are the amounts of dyes adsorbed at equilibrium and at time t (mg/g).

The pseudo-second-order equation describes the process over the whole period of adsorption. The linear form is [66] (Eq. (3)):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

where K_2 is the rate constant of adsorption, q_e is the amount of dye adsorbed at equilibrium (mol/g), and q_t is the amount of dye adsorbed at time t (mol/g).

The equilibrium adsorption capacity (q_e) and the second-order rate constant K_2 (g/mol min) can be determined experimentally from the slope and intercept of plot of t/q_t vs. t if the initial adsorption rate is [67] (Eq. (4)):

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

The intra-particle diffusion can be described by three consecutive steps: (i) the transport of adsorbate from the bulk solution to the outer surface of the adsorbent by molecular diffusion, (ii) the internal diffusion, the transport of adsorbate from the particles surface into interior sites, and (iii) the adsorption of the solute particles from the active sites into the interior surface of the pores.

The effect of intra-particle diffusion resistance on adsorption can be determined by the following relationship [68] (Eq. (5)):

$$q_t = K_{ip} t^{1/2} + C \quad (5)$$

where K_{ip} represents intra-particle diffusion rate constant (mg/g min^{1/2}) and C is a constant (mg/g) which gives information about the thickness of boundary layer. The plot of q_t vs. $t^{1/2}$ yields a straight line passing through the origin in case of intra-particle diffusion.

The linear form of Elovich equation is (Eq. (6)):

$$\ln q_t = \ln b + \frac{1}{b} \ln t \quad (6)$$

where α (mg/g min) is the initial adsorption rate constant and the parameter β (g/mg) is related to the extent of the surface coverage and activation energy for chemisorption [65,69]. The values of α and β can be calculated from the plot of qt against $1/\ln t$.

2.4.4. Adsorption isotherms

In this study, two popular equilibrium isotherm models were tested to describe the experimental data, namely Langmuir [70,71] and Freundlich isotherm models [72]. The Langmuir isotherm model is based on the assumption that the maximum sorption capacity corresponds to full monolayer coverage of the solute molecules on the adsorbent surface, with no interaction between sorbed molecules. The linear form of Langmuir model is (Eq. (7)):

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e/q_m \quad (7)$$

where C_e is the equilibrium concentration (mg/L), q_e the amount adsorbed at equilibrium (mg/g), q_m the adsorption capacity (mg/g) and K_L is a constant related to the affinity of the binding sites (L/mg). The values of q_m and K_L were calculated from the slope and intercept of the linear plots C_e/q_e vs. C_e which gives a straight line of slope $1/q_m$ which corresponds to complete monolayer coverage (mg/g) and the intercept is $1/q_m K_L$.

The Freundlich isotherm model [73] is an empirical equation and used to describe heterogeneous surfaces. The linear form of Freundlich model is (Eq. (8)):

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (8)$$

where K_F and n are Freundlich constants and were calculated from the slope and intercept of the Freundlich plots ($\ln(q_e)$ vs. $\ln(C_e)$).

3. Results and discussion

3.1. Characterization of organo-clay

XRD patterns obtained for the natural untreated clay (Fouchana), the Na-exchanged purified sample (Na-Fouchana), and the modified clay (HDTMA-Fouchana) are given in Fig. 1. The position of the (001) reflection is recorded at 14.41 Å for Fouchana. That layer equidistance suggests that the smectite minerals are in the Ca-exchange form [74]. Na-Fouchana pattern shows a position of the (001) reflection ($d=2.64$ Å) characteristic of a sodium-exchanged smectite. The HDTMA-Fouchana pattern compared to the

others shows an increased d -spacing of 21.57 Å which indicates the intercalation of HDTMA molecules (Fig. 1). The d -spacing value is in agreement with those obtained by Slade and Gates [75] for various smectites.

The IR spectroscopic analysis performed on HDTMA-Fouchana produced vibration bands at 2,932 and 2,859 cm^{-1} corresponding to the C–H and C–H₃ vibrations, respectively, and a vibration band at 1,471 cm^{-1} corresponding to the N–R₄ vibration (Fig. 2). All these vibrations suggest the interaction of HDTMA with Fouchana clay.

3.2. Adsorption

3.2.1. Effect of contact time and kinetic study

The batch adsorption experiments were conducted at pH 6.0, at different contact times (20–120 min), for an initial concentration of RR120 dye of 80 mg/L. The adsorption capacity of RR120 increased with contact time rapidly for the first 10 min and thereafter it proceeded at a slower rate and finally reached equilibrium after 60 min for both clays (Fig. 3). The rapid adsorption during the first 10 min for Fouchana and HDTMA-Fouchana was probably due to the abundant availability of active sites on the clay surface, but with the gradual occupancy of these sites, the adsorption

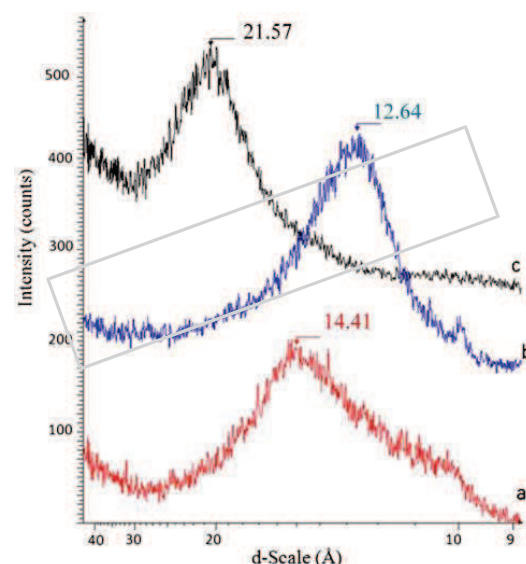


Fig. 1. XRD patterns of natural-Fouchana (a), Na-Fouchana (b), and HDTMA-Fouchana clays (c).

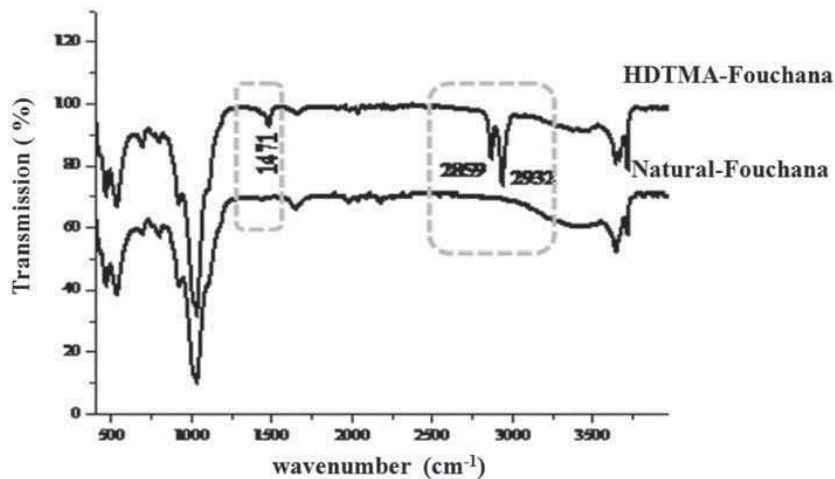


Fig. 2. IR spectra of natural-Fouchana and HDTMA-Fouchana clays.

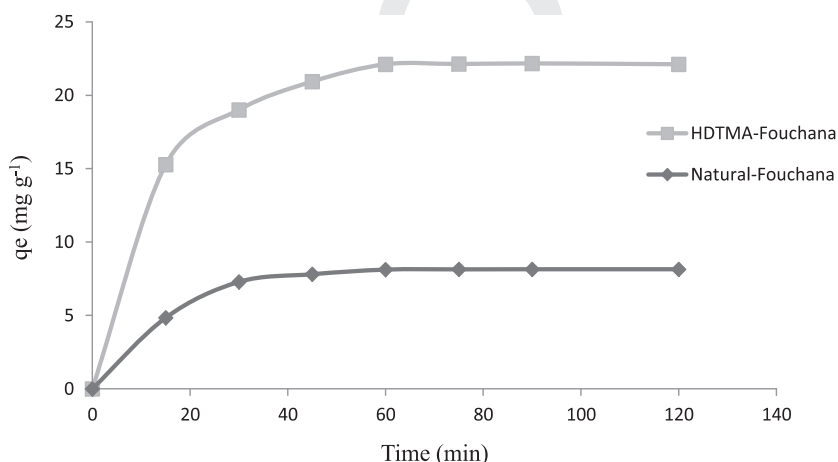


Fig. 3. Effect of contact time on adsorption of RR120 onto natural-Fouchana and HDTMA-Fouchana clays ($C_0 = 80$ mg/L, pH = 6, $T = 25^\circ\text{C}$).

became less efficient. The amount of dye adsorbed onto HDTMA-Fouchana was three times higher than for Fouchana which shows that HDTMA efficiently modified the clay surface charge and enhanced cationic adsorption site availability for RR120 anionic dye.

To investigate the solute uptake rate which controls the residence time of adsorbate uptake at the solid-solution interface, RR120 adsorption data were examined by the pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intra-particle kinetic models (Table 4). The results show that data are best fitted by the pseudo-second-order model as evidenced by high

correlation coefficients (0.985 and 0.998 for the adsorptions onto Fouchana and Fouchana-HDTMA, respectively). Moreover, the amounts of adsorbed dye calculated by the pseudo-second-order model are very close to those recorded experimentally which further suggests that RR120 adsorption rate follows this model in both cases. The initial adsorption (h) is low in the case of Fouchana natural clay contrary to Fouchana-HDTMA for which adsorption process is rapid from the beginning. This is in relation with the higher availability of cationic adsorption sites in organo-clay, and thus a higher probability for adsorbent sites and dye molecules to be in contact.

3.2.2. Effect of pH

The effect of solution pH on RR120 dye adsorption onto Fouchana and HDTMA-Fouchana was investigated at pH conditions from 3 to 12. It should be noted that RR120 dye is not altered in that pH range as evidenced by potentiometric titration [58]. Moreover, the points of zero net proton charge of natural-Fouchana and Fouchana-HDTMA are, respectively, 3.4 and 4.1 which indicate that particle edges are dominantly negatively charged for higher pH values. As shown in Fig. 4, the adsorption of the anionic dye is dependent on pH. Although the adsorption capacity of organo-clay is still significantly higher than that of natural-Fouchana, whatever the pH value, the amount of removed dye decreases for both clays when pH increases, the maximum of adsorption being obtained in an acid medium (pH $\approx$ 3). This decrease going from an acidic to a basic medium is explained by the increase in negative charges of clay particles acting as repulsive forces towards the dye molecule SO_3 groups, and by the increase of OH^- ions which compete with RR120 dye anions in solution and disadvantage the setting of RR120 anions onto clay. The adsorption of RR120 dye onto organo-clay which is dominated by interlayer adsorption processes, however, does not drastically change when adsorption capacity on the edges decreases. In the case of Fouchana natural clay for which anion adsorption capacity is low and the adsorption process is probably mostly related to edges, the pH increase lowers significantly the amount of adsorbed dye.

These results are in agreement with other studies showing that pH plays an important role in the improvement of dye adsorption. This phenomenon was clearly observed for example in the adsorption of Rose

sulfacid dye onto bentonite [76], Reactive Blue 19 dye [77], or AR1 acid dye [78] onto modified bentonites.

3.2.3. Effect of initial RR120 dye concentration

Batch experiments were carried out at different initial concentrations of RR120 dye from 10 to 120 mg/L and in the natural pH conditions of the initial solution (pH 6).

According to the classification of Sposito [79] adsorption isotherms are of L-type which are characterized by a slope increasing with the concentration of the substance in solution (Fig. 5). This is the result of a relatively high affinity for the solid phase to the adsorbed substance, coupled with a decrease in the number of adsorption sites. The amount of dye removed by HDTMA-Fouchana is about 22.8 mg/g, much higher than that removed by the unmodified clay (about 5.65 mg/g). It appears that the maximum initial dye concentration beyond which the unmodified clay is unable to adsorb more dye is limited at 30 mg/L. Concerning HDTMA-Fouchana it is limited at 80 mg/L. Indeed, interaction of alkylammonium with the clay network reduces the surface energy of the clay layer charge to make it compatible with the matrix of RR120 dye, thus improving the attraction between the dye and clay. In addition, the alkylammonium ions are carriers of functional groups which can react with the matrix of the dye.

Several studies in the literature, report on the highly efficient adsorption of anionic dye by organo-clays compared to the crude clay. Among them, Ikhtiyarova et al. [77] observed that HDTMA-modified bentonite adsorbs three times more anionic dye than natural bentonite. Juang et al. [78] compared the acid

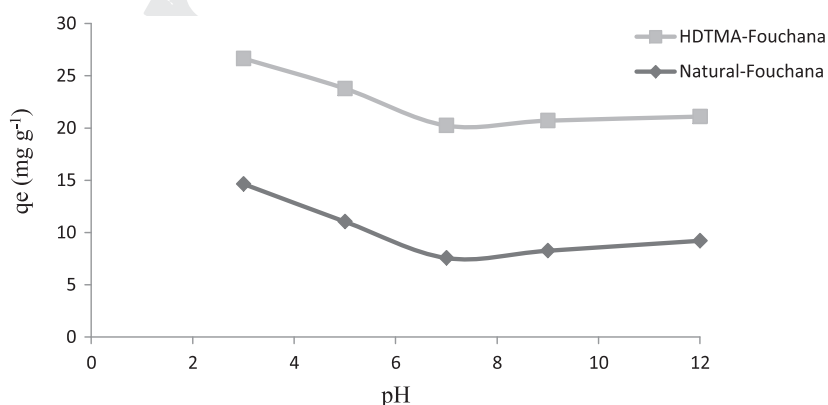


Fig. 4. Effect of pH on adsorption of RR120 onto natural-Fouchana and HDTMA-Fouchana ($C_0 = 80$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$).

A. Nejib et al. / Desalination and Water Treatment XX (2014) XXX–XXX

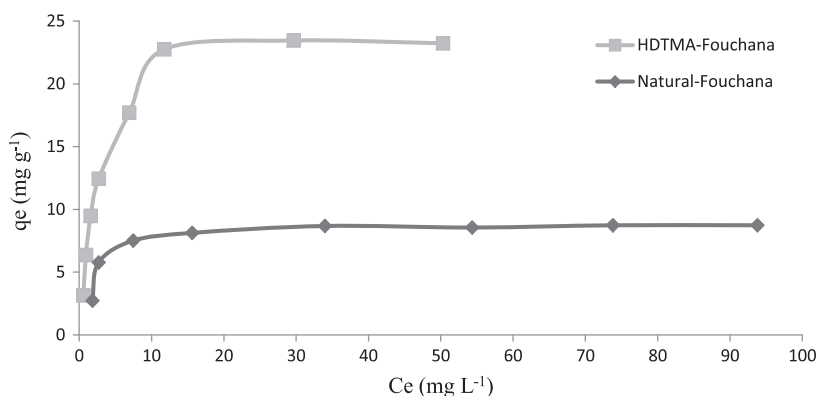


Fig. 5. Effect of initial RR120 dye concentration on the adsorption onto Fouchana and HDTMA-Fouchana clays (pH = 6, $T = 25^{\circ}\text{C}$).

red dye (Amido Naphthol Red G) adsorption capacity of Ca-montmorillonite and its modified form. The amount adsorbed for the latter was 10 times that of the natural clay. Anionic dye adsorption enhancement in the same order of magnitude was also reported for organo-montmorillonite with RR141 dye [80] or Serbian organo-modified bentonites with RB5 dye [81]. Organo-vermiculite also exhibits high adsorption capacities towards Congo-Red dye, twice and five times as much as Ca and Na-montmorillonite, respectively [82].

The batch adsorption experimental data were fitted to the Langmuir and Freundlich isotherm models (Table 5). The regression analysis results showed that the Langmuir isotherm was able to describe the adsorption of RR120 onto natural-Fouchana and HDTMA-Fouchana more accurately than the Freundlich model. Langmuir model assumes that the surface is homogenous which indicates that available active sites are homogeneously distributed on Fouchana clay surfaces according to the good fit of data by this model. One can notice that the clay surface coverage by dye is still a monolayer although the amount of dye adsorbed onto HDTMA is larger.

3.2.4. Effect of additives

The effect of additives was studied at the maximum initial concentration of dye defined from the experiment described previously (§ 3.2.3) i.e. 30 mg/L for the unmodified clay and 80 mg/L for HDTMA-Fouchana, and at the natural pH conditions of the initial solutions (Table 6). From Fig. 6 it appears that a great amount of initial dye may be adsorbed than what was observed in the experiment without

additives. This is the case with the additives Coto-blanc (5.51 mg/g), Bactosol (6.05 mg/g), CHT Catalase (6.16 mg/g), and Kollasol (6.47 mg/g). The maximum amount adsorbed was recorded when all additives are mixed with the dye (7.07 mg/g). A lower amount of adsorbed dye was however recorded for the additives Duralkan and Meropan (3.39 and 4.41 mg/g respectively). These results indicate that most of the additives enhanced the adsorption of dye onto the natural clay and that altogether seem to have had a synergistic effect which allowed further adsorption of dye compared to that of the additives taken separately. Moreover, the initial concentration of dye may be set at higher value than 30 mg/L without reaching the limit recorded in the experiment without additives. Contrary to what occurred in the experiment with the

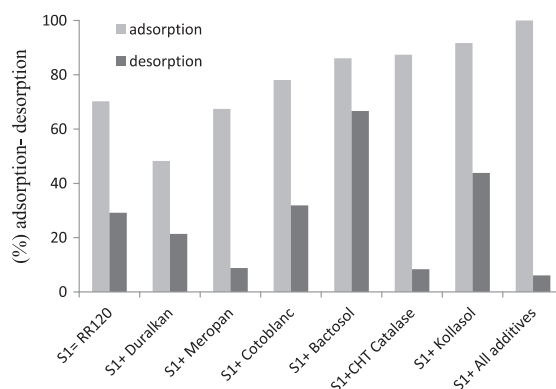


Fig. 6. Effect of additives on the adsorption and desorption of RR120 dye with unmodified clay ($C_0 = 30 \text{ mg/L}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, pH of initial solution (Table 6)).

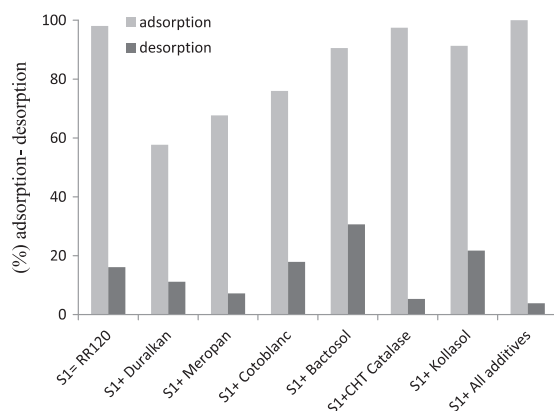


Fig. 7. Effect of additives on the adsorption and desorption of RR120 dye with HDTMA modified clay ($C_i = 80$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, pH of initial solution (Table 6)).

was very high in case of added Bactosol and Kollasol which enhanced the adsorption of dye. It was however low in case of CHT Catalase and when all additives were present (Fig. 6). That means that some additives which showed an efficiency for adsorption, have a weak effect on dye sequestration, but again all additives together seem to have a synergic effect in efficient dye sequestration on the clay.

In the case of HDTMA-Fouchana clay, there was no significant improvement in the amount of adsorbed dye when all additives were present. However, the desorption rate was lower which means that additives had at least the role of sequestration of dye adsorbed onto clay (Fig. 7).

3.2.5. Effect of non-clay minerals in Fouchana bulk sample

Previous effluent adsorption experiments were performed using the bulk Fouchana clay which showed of dye onto HDTMA-Fouchana (Fig. 7). For most of the efficiency of color removal although minor mineral-additives, there was a decrease in the amount of dye adsorbed compared to the experience without additives. This indicates that most of additives hinder the bulk fraction of Fouchana which contains non-clay minerals, RR120 dye at the initial concentration of 80 mg/L as for the experiments with HDTMA-Fouchana, sites on HDTMA-clay and are preferentially adsorbed, or coat the dye ions and prevent adsorption.

The desorption rate was calculated relative to the maximum adsorption rate observed when all additives were added. The desorption rate with both clays varied in function of the additive (Figs. 6 and 7). In case of unmodified Fouchana clay, the desorption rate it recorded (around 8 mg/g). When all additives were

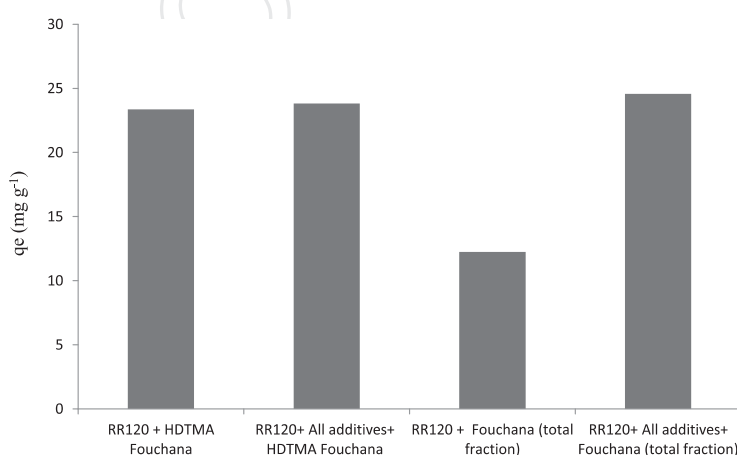


Fig. 8. Effect of additives on the adsorption of RR120 dye onto Fouchana-modified clay and total fraction of natural clay ($C_i = 80$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, pH of initial solution (Table 6)).

12

A. Nejib et al. / Desalination and Water Treatment XX (2014) XXX-XXX

added the amount adsorbed was much higher and equal to that recorded for HDTMA-Fouchana (22.75 mg/L). These results show again that additives strongly enhance adsorption on unmodified clay. But it also points out that adsorption is possible at an initial concentration of dye higher than what was determined in the experience without additives. Furthermore, non-clay minerals do not hinder adsorption but it seems rather the opposite: they probably furnish additional adsorption sites to the anionic dye.

3.3. FTIR analysis of RR120/Fouchana additives

FTIR analyses were performed to highlight interactions in the system clay-RR120 dye-additives (Fig. 9(a)-(d)). Two additives were selected for which

interaction could be identified, and also in order to represent (1) one of the best cases in adsorption improvement (Bactosol), and (2) one of the worst cases of adsorption (Duralkan). Moreover, the pattern for the interaction of clay and RR120 with all six additives together is also given in Fig. 9.

The spectrum of Fouchana clay shows a band at 420 cm^{-1} due to the deformation of $[\text{Si-O-Fe}]$ (Fig. 7(a)). The adsorption bands at 470 and 535 cm^{-1} can be assigned, respectively, to $[\text{Si-O-Mg}]$ and $[\text{Si-O-Al}]$ and indicate that there has been substitution of Al^{3+} by Mg^{2+} in the octahedral sites [83]. The valence and deformation bands at $3,661$ and 914 cm^{-1} correspond to the vibrations Al-OH , and show that the clay is dioctahedral [84] and more precisely that it is a dioctahedral smectite [85]. The deformation

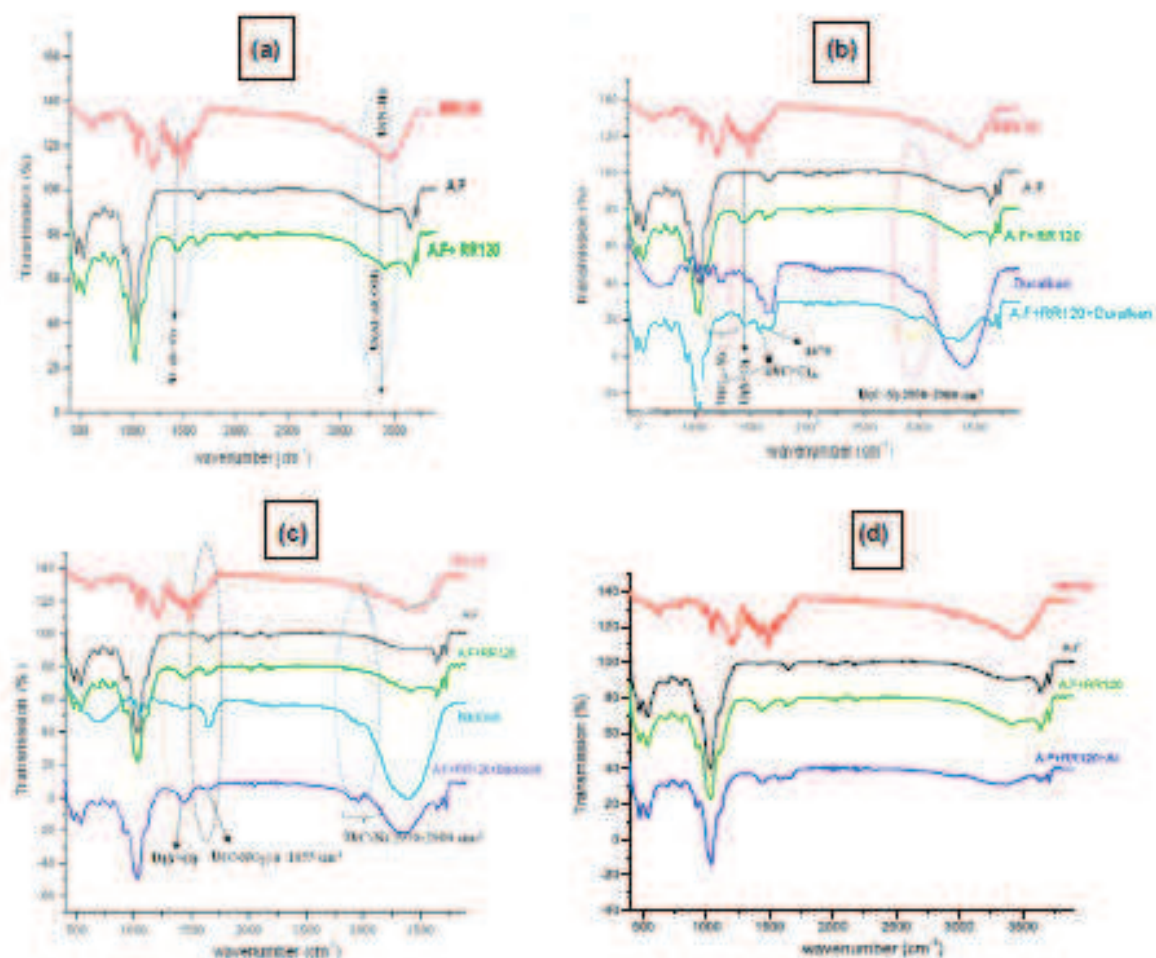


Fig. 9. IR spectra of (a) Fouchana clay (AF) before adsorption, RR120 dye and RR120 adsorbed onto Fouchana clay without additives, (b) with the additive Duralkan, (c) with the additive Bactosol, and (d) with the mixture of all additives.

bands at 695 and 3,715 cm^{-1} show the presence of kaolinite [86]. The bands at 3,362 and 1,644 cm^{-1} are attributed to the vibration of the O–H group of the hydration water of the clay network. These vibrational bands overlap with those of the hydration water of the interlayer cations. Quartz is present and characterized by the band at 801 cm^{-1} [83]. The strong band at 1,036 cm^{-1} represents the Si–O group in plane and out of plane [87].

Interaction between Fouchana clay and adsorbed RR120 dye (Fig. 9(a)) is characterized by a slight intensity increase of the Al–Al–OH group characteristic band from the clay network; this is probably due to the interaction by hydrogen bonds with the N–H group of RR120. Moreover the appearance of the absorption band around 1,450 cm^{-1} specific of S=O group confirms the sequestration of RR120 by the clay matrix.

After adsorption of RR120 on clay in the presence of additives, IR spectra show noticeable interactions with Duralkan and Bactosol. For Duralkan (Fig. 9(b)) the IR spectrum shows several changes compared to the spectra of clay only and RR120 adsorbed on clay; they are listed as follows:

- (1) There is an extension of the characteristic band of the clay OH group; this vibration band moves from 1,625 towards 1,670 through interaction with the (C=N) group of the Duralkan molecule.
- (2) Two absorption bands appear at 2,950 and 2,900 cm^{-1} which are specific of the C–N group and indicate the sequestration of the Duralkan molecule by the clay matrix.
- (3) The band around 1,450 cm^{-1} -specific of the dye (S=O) group suggests that it also interferes with the clay even in the presence of the Duralkan additive.
- (4) There is a widening of the vibration band towards 3,400 cm^{-1} of the clay Al–Al–OH group by interaction with the (N–H) group of Duralkan molecule.
- (5) The absorption bands appearing in the wave range from 1,470 to 1,100 cm^{-1} confirm the interaction of the (C_{ar}–N) group of Duralkan with the clay lattice.

IR spectrum of RR120 adsorbed on clay with Bactosol additive (Fig. 9(c)) shows a broad characteristic band of the clay OH group which is probably due to the interaction with the C–NO₂ group of the Bactosol molecule (hydrogen bond). Also, the appearance of two absorption bands at 2,950 and 2,900 cm^{-1} specific of the group C–N confirms the sequestration of the Bactosol molecule by the clay matrix. Moreover, the

band around 1,450 cm^{-1} specific of the group S=O of the RR120 dye indicates that it also interferes with the clay even in the presence of the additive Bactosol.

The IR spectrum of the clay after adsorption of the dye with the mixture of all additives shows absorption bands specific to some functional Duralkan groups indicating that these molecules interfere with the clay network (Fig. 9(d)) even when mixed with the other additives.

4. Conclusion

The adsorption of RR120 onto natural and organophilic clays investigated in aqueous solution showed that the organophilic clay fixed more RR120 than the natural clay. The adsorption isotherms of both clays were best fitted by Langmuir adsorption isotherm that assumes that dye molecules formed monolayers over the homogenous surfaces of adsorbent. The large amounts of dye molecules adsorbed on HDTMA-Fouchana still form a monolayer onto the clay surfaces. The pseudo-second-order kinetic model fits the best to the experimental data.

Different adsorption trends are evidenced when textile dyeing additives are present. The adsorption of RR120 anionic dye is, on the overall, strongly enhanced in case of Fouchana unmodified clay contrary to the modified clay for which a reduction was mostly recorded. Furthermore, adsorption may be possible at initial concentration of dye higher than what was initially set in our experiments. Moreover, the bulk Fouchana material presents properties for adsorption of anionic dye when additives are added, comparable that of the clay modified with HDTMA. Thus, separation of the <2 μm fraction of clay is not necessary to achieve an efficient adsorption and non-clay minerals do not hinder RR120 dye adsorption. On the contrary, there is an improvement of dye adsorption in presence of all additives.

These results show that textile dyeing effluents containing dyes and additives may be treated by bulk natural clay without separation of the <2 μm fraction or modifying the surface charge by surfactants.

Acknowledgments

This work was done in the frame of the PHC UTI-QUE French-Tunisian project (12G21002) with the support from the French Ministries of Foreign Affairs (MAE) and Education and Research (MESR), and the Tunisian Minister of Higher Education and Scientific Research. The authors thank the CITET for their analytical contribution, and F. Huber, A. Aubert, and J.L. Cézar from the mineralogy laboratory of LHYGES.

- [1] F.A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1208–1217.
- [2] Y. Li, J.-Q. Shi, R.-J. Qu, M.-B. Feng, F. Liu, M. Wang, Z.-Y. Wang, Toxicity assessment on three direct dyes (D-BLL, D-GLN, D-3RNL) using oxidative stress bioassay and quantum parameter calculation, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 86 (2012) 132–140.
- [3] I. Bazin, A. Ibn Hadj Hassine, Y. Haj Hamouda, W. Mnif, A. Bartegi, M. Lopez-Ferber, M. De Waard, C. Gonzalez, Estrogenic and anti-estrogenic activity of 23 commercial textile dyes, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 85 (2012) 131–136.
- [4] B. de Campos Ventura-Camargo, P. Pasquali Parise Maltempi, M. Aparecida Marin-Morales, The use of the cytogenetic to identify mechanisms of action of an azo dye in *Allium Cepa* Meristematic Cells, *J. Environ. Anal. Toxicol.* 1(3) (2011) 1–3.
- [5] G. Al, U. Özdemir, Ö. Aksoy, Cytotoxic effects of Reactive Blue 33 on *Allium cepa* determined using Taguchi's L8 orthogonal array, *Ecotoxicol. Environ.*
- [6] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutat. Res. Rev. Genet. Toxicol.* 98 (1982) 101–243.
- [7] J.R. Easton, The dye-makers view, in: P. Cooper (Ed.), *Colour in Dyehouse Effluent*, Society of Dyers and Colourists, 1995, pp. 9–21.
- [8] E.A. Sweeney, J.K. Chipman, S.J. Forsythe, Evidence for direct-acting oxidative genotoxicity by reduction products of azo dyes, *Environ. Health Perspect.* 102 (Suppl. 6) (1994) 119–122.
- [9] F.-M. Chequer, T. Lizier, R. de Felício, M. Zaroni, H.-M. Deboni, N. Lopes, R. Marcos, D. de Oliveira, Analyses of the genotoxic and mutagenic potential of the products formed after the biotransformation of the azo dye Disperse Red 1, *Toxicol. Vitro* 25 (2011) 2054–2063.
- [10] E. Demirbas, M. Kobya, M.T. Sulak, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 5368–5373.
- [11] X.-F. Sun, S.-G. Wang, X.-W. Liu, W.-X. Gong, N. Bao, B.-Y. Gao, H.-Y. Zhang, Biosorption of malachite green from aqueous solutions onto aerobic granules: Kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3475–3483.
- [12] N. Emanuel, G. Kumar, Photo detoxification of solubilized vat dye effluent using different pH ranges, *Environ. Chem. Lett.* 7 (2009) 375–379.
- [13] F. Edelin, *L'épuration physico-chimique des eaux*, Edition Cebedoc, Liège, 1998.
- [14] L. El Kebir, M.S. Ouali, S. El Maleh, *L'eau, l'industrie, les nuisances* 60 (1998) 214.
- [15] A. Mittal, R. Jain, J. Mittal, S. Varshney, S. Sikarwar, Removal of Yellow ME 7 GL from industrial effluent using electrochemical and adsorption techniques, *Int. J. Environ. Pollut.* 43 (2010) 308–323.
- [16] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, S. Sikarwar, Photo-catalytic degradation of toxic dye amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 12–17.
- [17] S. Pannuzo, J.M. Rovel, *L'eau, l'industrie, les nuisances* 235 (2000) 123.
- [18] A. Bes-Piá, J.A. Mendoza-Roca, M.I. Alcaina-Miranda, A. Iborra-Clar, M.I. Iborra-Clar, Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry, *Desalination* 157 (2003) 73–80.
- [19] R.S. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng, The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Environ. Technol.* 18 (1997) 525–531.
- [20] K.S. Low, C.K. Lee, Quaternized rice husk as sorbent for reactive dyes, *Bioresour. Technol.* 61 (2) (1997) 121–125.
- [21] M. Ahmaruzzaman, V.K. Gupta, Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(24) (2011) 13589–13613.
- [22] Y. Chen, Y. Zhao, J. Chen, K. Zhuo, J. Wang, C. Jiao, M. Feng, Aggregation behavior of a model ionic liquid surfactant in monosaccharide+water solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 364(2) (2011) 388–394.
- [23] A.G.L. Abdullah, M.A.M. Salleh, M.K.S. Mazlina, M.J.M.M. Noor, M.R. Osman, R. Wagiran, S. Sobri, Azo dye removal by adsorption using waste biomass sugarcane biogases, *Int. J. Eng. Technol.* 1(2) (2005) 8–13.
- [24] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Adsorptive removal of textile reactive dye using *Posidonia oceanica* (L.) fibrous biomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 4(4) (2007) 433–440.
- [25] K.G. Bhattacharyya, A. Sarma, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder, *Dyes Pigm.* 57 (2003) 211–222.
- [26] A.P.S. Immich, A.A. Ulson de Souza, S.M. de A.G. Ulson de Souza, Removal of Remazola Blue RR dye from aqueous solution with neem leaf and evaluation of their acute toxicity with daphnia magna, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 1580–1585.
- [27] R. Robinson, B. Cleland, P. Nigam, Removal of dyes from apple pomace and wheat straw, *Water Res.* 36 (2002) 2824–2830.
- [28] P. Pandit, S. Basu, Removal of ionic dyes from water by solvent extraction using reverse micelles, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2435–2442.
- [29] V.K. Gupta, R. Jain, S. Varshney, Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents, *J. Colloid Interface Sci.* 312 (2) (2007) 292–296.
- [30] V.K. Gupta, I. Ali, V.K. Saini, Defluoridation of wastewaters using waste carbon slurry, *Water Res.* 41(15) (2007) 3307–3316.
- [31] A. Mittal, V.K. Gupta, A. Malviya, J. Mittal, Process development for the batch and bulk removal and recovery of a hazardous, water-soluble azo dye (Metanil Yellow) by adsorption over waste materials (Bottom Ash and De-Oiled Soya), *J. Hazard. Mater.* 151(2–3) (2008) 821–832.
- [32] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes, *Sep. Sci. Technol.* 38 (2) (2003) 463–481.

Adsorption-désorption du colorant RR 120 par Fouchana –naturelle et Fouchana organophile

A. Nejib et al. / Desalination and Water Treatment XX (2014) XXX–XXX

- [33] A. Mittal, Removal of the dye, Amaranth from Waste water using hen feathers as potential adsorbent, *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* 5(2) (2006) 1296–1305.
- [34] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta, Removal and recovery of Chrysoidine Y from aqueous solutions by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2) (2010) 497–507.
- [35] V.K. Gupta, S.K. Srivastava, D. Mohan, S. Sharma, Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions, *Waste Manage.* 17 (8) (1998) 517–522.
- [36] A. Mittal, D. Kaur, A. Malviya, J. Mittal, V.K. Gupta, Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 337(2) (2009) 345–354.
- [37] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V.K. Gupta, Decoloration treatment of a hazardous Triarylmethane dye, Light Green SF (Yellowish) by waste material adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 342(2) (2010) 518–527.
- [38] A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, S. Jain, Suhas, Comparative assessment of adsorbents prepared from industrial wastes for the removal of cationic dye, *J. Indian Chem. Soc.* 80(4) (2003) 267–270.
- [39] A. Mittal, V.K. Gupta, Adsorptive removal and recovery of the azo dye Eriochrome Black T, *Toxicol. Environ. Chem.* 92(10) (2010) 1813–1823.
- [40] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, S. Sikarwar, Photo-catalytic degradation of toxic dye Amaranth on TiO₂/UV in aqueous suspensions, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 12–17.
- [41] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, V.K. Gupta, Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption, *J. Colloid Interface Sci.* 340 (1) (2009) 16–26.
- [42] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V.K. Gupta, Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.* 343(2) (2010) 463–473.
- [43] A. Mittal, J. Mittal, L. Kurup, Utilization of hen feathers for the adsorption of a hazardous dye Indigo Carmine from its simulated effluent, *J. Environ. Prot. Sci.* 1 (2007) 92–100.
- [44] A. Mittal, D. Jhare, J. Mittal, V.K. Gupta, Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption over bottom ash, *RSC Adv.* 2(22) (2012) 8381–8389.
- [45] A. Mittal, R. Jain, J. Mittal, S. Varshney, S. Sikarwar, Removal of Yellow ME 7 GL from industrial effluent using electrochemical and adsorption techniques, *Int. J. Environ. Pollut.* 43(4) (2010) 308–323.
- [46] A. Mittal, R. Jain, J. Mittal, M. Shrivastava, Adsorptive removal of hazardous dye Quinoline Yellow from waste water using coconut-husk as potential adsorbent, *Fresenius Environ. Bull.* 19(6) (2010) 1–9.
- [47] V.K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models, *J. Colloid Interface Sci.* 342(2) (2010) 533–539.
- [48] V.K. Gupta, A. Mittal, A. Malviya, J. Mittal, Adsorption of Carmoisine A from wastewater using waste materials—Bottom ash and deoiled soya, *J. Colloid Interface Sci.* 335(1) (2009) 24–33.
- [49] M. Roulia, A.A. Vassiliadis, Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 37–44.
- [50] Z. Li, R.S. Bowman, Sorption of chromate and PCE by surfactant-modified clay minerals, *Environ. Eng. Sci.* 15 (1998) 237–245.
- [51] B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S. Jai Prakash, Thermodynamics of chromium(VI) anionic species sorption onto surfactant-modified montmorillonite clay, *J. Colloid Interface Sci.* 229 (2000) 230–236.
- [52] Z. Li, R.S. Bowman, Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite, *Water Res.* 35(16) (2001) 3771–3776.
- [53] J. Behnken, B. Riebe, Anion selectivity of organobentonites, *Appl. Geochem.* 23 (2008) 2746–2752.
- [54] M.M. Mortland, S. Shaobai, S.A. Boyd, Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols I, *Clays Clay Miner.* 34 (1986) 581–585.
- [55] E. Errais, Réactivité de surface d’argiles naturelles, PhD Thesis, Strasbourg University, France, Etude de l’adsorption de colorants anioniques, 2011.
- [56] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, Textile dye removal by natural clay—case study of Fouchana Tunisian clay, *Environ. Technol.* 31 (2010) 373–380.
- [57] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M’Rabet, A. Aubert, F. Huber, G. Morvan, Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275 (2011) 74–81.
- [58] E. Errais, J. Duplay, M. Elhabiri, M. Khodja, R. Ocampo, R. Baltenweck-Guyot, F. Darragi, Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism, *Colloids Surf. A* 403 (2012) 69–78.
- [59] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [60] AFNOR, NF X 31-130 soil quality, Chemical methods, Determination of Cation Exchange Capacity (CEC) and Cation Extraction, AFNOR, Paris, 1999.
- [61] H. Van Olphen, *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Interscience, 1963.
- [62] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Adsorption of acid dye onto organobentonite, *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 138–144.
- [63] M. Kumar, S.K. Chinta, D. Kumar, Adsorption and thermodynamic study of pigment dyeing on cationised cotton. *Int. J. Fiber Text. Res.* 2013. Available from: <www.urpjournals.com>.
- [64] M.M. Kamel, M.M. El Zawahry, N.S.E. Ahmed, F. Abdelghaffar, Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye. Part 2: Cationization of cotton using Quat 188, *Ind. Crops Prod.* 34 (2011) 1410–1417.
- [65] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Band.* 24 (1898) 1–39.
- [66] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: A case study with aqueous Congo Red solutions, *J. Environ. Manage.* 71 (2004) 217–229.

- [67] R. Gündo an, B. Acemio lu, M.H. Alma, Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat, *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 303–309.
- [68] D. Yue, Y. Jing, J. Ma, C. Xia, X.Y.Y. Yin, Removal of neutral red from aqueous solution by using modified hectorite, *Desalination* 267 (2011) 9–15.
- [69] S.J. Elovich, Proceedings of the second international congress on surface activity. in: J.H. Schulman (Ed.) . vol. 11, Academic Press Inc, New York, NY, 1959, pp. 253–254.
- [70] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [71] B.H. Hameed, J.M. Salman, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-d pesticide on activated carbon derived from date stones, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 121–126.
- [72] Y. Ho, J. Porter, G. McKay, Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: Copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.* 141 (2002) 1–33.
- [73] R.E. Treybal, *Mass Transfer Operations*, 3rd ed, McGraw Hill, New York, NY, 1980.
- [74] G.M. Brindley, I.G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification*, Mineralogical Society, 1980.
- [75] P.G. Slade, W.P. Gates, The swelling of HDTMA smectites as influenced by their preparation and layer charges, *Appl. Clay Sci.* 25 (2004) 93–101.
- [76] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, PhD Thesis, University of Limoges, France, 2003.
- [77] G.A. Ikhtiyarova, A.S. Özcan, Ö. Gök, A. Özcan, Characterization of natural and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorption behaviour in aqueous solutions, *Clay Miner.* 47 (2012) 31–44.
- [78] L.-C. Juang, C.-C. Wang, C.-K. Lee, T.-C. Hsu, Dyes adsorption onto organoclay and MCM-41, *Environ. Eng. Manage.* 17 (2007) 29–38.
- [79] G. Sposito, Surface reaction in natural colloidal system, *CHIMIA* 43 (1989) 169–176.
- [80] S. Elemen, E.P.A. Kumbasar, S. Yapar, Modeling the adsorption of textile dye on organoclay using an artificial neural network, *Dyes Pigm.* 95 (2012) 102–111.
- [81] N.P. Jović-Jović, A.D. Milutinović-Nikolić, M.J. Žunić, Z.D. Mojović, P.T. Banković, I.A. Gržetić, D.M. Jovanović, Synergic adsorption of Pb2+ and reactive dye—RB5 on two series of organomodified bentonites, *J. Contam. Hydrol.* 150 (2013) 1–11.
- [82] X. Yu, C. Wei, L. Ke, Y. Hu, X. Xie, H. Wu, Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 499–507.
- [83] H.W. Van der Marel, H. Beutelspacher, *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1976.
- [84] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Tomes 1 et 2, Masson, Paris, 1982.
- [85] J.B. Dixon, S.B. Weed, *Minerals in Soil environment*, Published by Soil Science Society of America, Madison, WI, 1977.
- [86] W.M. Tuddenham, R.J.P. Lyon, Infrared techniques in the identification and measurement of minerals, *Anal. Chem.* 32 (1960) 1630–1634.
- [87] V.C. Farmer, J.D. Russell, The infra-red spectra of layer silicates, *Spectrochim. Acta* 20 (1964) 1149–1173.

III Conclusions

Les expériences d’adsorption du colorant RR120 par l’argile de Fouchana naturelle et modifiée par HDTMA en solution aqueuse ont montré que l’argile organophile fixe plus de colorant RR120 que l’argile naturelle non modifiée. Le modèle de Langmuir est le plus fiable pour décrire les isothermes d’adsorption des deux argiles, ce qui suggère que les molécules de colorant sont adsorbées en monocouche et que les surfaces des adsorbants ont une répartition homogène des sites réactifs. C’est le modèle cinétique de pseudo-second-ordre qui décrit le mieux les données expérimentales de la cinétique d’adsorption.

L’adsorption du colorant anionique RR120 par l’argile de Fouchana non modifiée en présence des additifs enzymatiques est globalement augmentée alors qu’une réduction est la plupart du temps observée dans le cas de l’argile modifiée. De plus, on constate une amélioration de l’adsorption de colorant en présence de tous les additifs.

Par ailleurs, le taux d'adsorption de colorant anionique par l'argile de Fouchana brute (fraction totale) est comparable à celui de l'argile modifiée avec HDTMA lorsque les additifs sont ajoutés. Ceci indique que la séparation de la fraction $<2\ \mu\text{m}$ de l'argile n'est pas nécessaire pour atteindre une adsorption efficace du colorant RR120.

Ces résultats montrent que les effluents de l'industrie de teinture textile contenant des colorants et des additifs peuvent être traités par une argile naturelle brute, sans modification de la charge de surface par des agents tensioactifs, et sans séparation préalable de la fraction $<2\ \mu\text{m}$.

CHAPITRE VIII : Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et sable

Les résultats des travaux exposés dans les chapitres VI et VII ont montré l'effet des additifs présents dans les effluents, sur l'adsorption de colorants anioniques par les argiles naturelles non modifiées. Afin de mieux cerner l'influence de ces additifs et leur action en fonction du type d'argile, et des conditions physico-chimiques (pH, température, force ionique), des expériences d'adsorption ont été menées en utilisant différents types d'adsorbants :

- des argiles naturelles de compositions minéralogiques différentes : à smectite dominante dans l'argile de Grombalia ; à kaolinite dominante dans l'argile de Tabarka ; avec un mélange de smectite et de kaolinite dominantes dans l'argile de Fouchana,
- deux argiles standards : la palygorskite PFI-1, argile microporeuse fibreuse à forte capacité d'adsorption, la kaolinite KGa-2 pour comparaison avec l'argile de Tabarka à dominante de kaolinite, et un sable de type de Fontainebleau composé essentiellement de quartz, donc d'un silicate non phylliteux.

Deux colorants de natures différentes ont été choisis :

- le colorant rouge anionique Reactive Red 120 (RR 120),
- le colorant neutre Disperse Blue 291 (DB 291).

Les expériences ont été effectuées en batch en étudiant l'adsorption des deux colorants sur les argiles naturelles :

- d'une part sans présence d'additifs,
- d'autre part en présence des additifs utilisés dans l'industrie textile A (annexe 6) (enzymes, agents de blanchiment, détergents, acides organiques), et dans les deux cas, sous l'effet de la variation du pH, de la concentration initiale du colorant, du temps de contact, de la température, et de la force ionique.

Par ailleurs, une comparaison du comportement d'adsorption sans présence d'additifs sera faite entre l'argile de Tabarka (kaolinite dominante et illite) et une kaolinite standard (KGa-2), afin d'étudier l'influence d'un mélange de deux espèces argileuses par rapport à l'espèce pure.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Une partie des travaux présentés ici a fait l'objet d'une publication à « Journal of Colloid Science and Biotechnology » qui est jointe en fin de ce chapitre (paragraphe VI)

I. Adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles sans ajouts d'additifs

I.1. Influence de la concentration du colorant sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite

Les figures 27 et 28 illustrent les quantités de colorants adsorbés par les argiles de Fouchana (mélange de smectite et kaolinite), de Tabarka (kaolinite dominante), de Grombalia (smectite dominante) et de palygorskite (argile fibreuse microporeuse).

De façon générale, la quantité de colorant adsorbé augmente avec l'augmentation des concentrations initiales du colorant, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption. Pour une même argile, les quantités de colorant neutre bleu (DB 291) adsorbées sont supérieures à celles du colorant rouge anionique (RR 120). Ceci est lié à l'antagonisme entre la charge négative du colorant rouge et la charge permanente négative des argiles. Harris et al. (2001) ont comparé les capacités d'adsorption d'une kaolinite vis-à-vis de différents colorants anioniques, cationiques et neutres, et ont observé que les quantités adsorbées de colorants anioniques sont nettement moins élevées que pour les autres colorants. Par ailleurs, la nature de l'argile dominante joue un rôle dans l'efficacité d'adsorption comme l'illustrent les figures 27 et 28 où les quantités de colorant RR 120 adsorbées par l'argile de Tabarka sont plus grandes que pour l'argile de Fouchana, et inversement pour le disperse bleu DB 291.

La figure 27 et le tableau 14 (taux de décoloration) montrent également que c'est l'argile de Grombalia (smectite dominante) qui adsorbe la plus grande quantité de colorant rouge par rapport aux autres argiles. La palygorskite dont la microporosité est plus élevée adsorbe néanmoins moins de colorant que les autres argiles.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

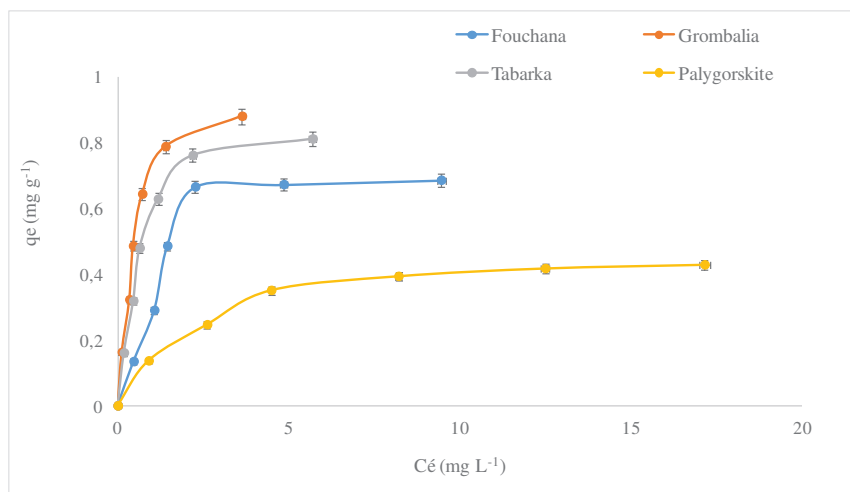


Figure 27 : Quantités de colorant adsorbé (q_e) par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalie et la palygorskite, en fonction de la concentration initiale de colorant RR 120 (C_e)

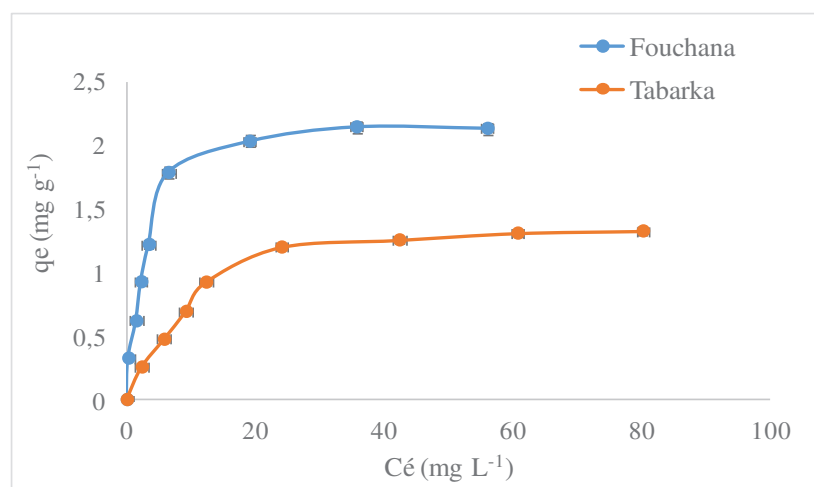


Figure 28 : Quantités de colorant adsorbé (q_e) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction de la concentration initiale de colorant DB 291 (C_e)

En terme de taux de décoloration du colorant rouge RR 120, à une concentration initiale de colorant de 25 mg L^{-1} , l'efficacité va en décroissant pour les argiles Grombalia > Tabarka > Fouchana > palygorskite (tableau 14). Les taux de décoloration de colorant RR 120 par les argiles de Grombalia et de Tabarka sont élevés et atteignent plus de 90%. Ils sont de 80 % pour l'argile de Fouchana et seulement de 50% pour la palygorskite. Pour le colorant DB 291 à une même concentration initiale de 25 mg L^{-1} , le taux de décoloration par Fouchana (92,7 %) est plus élevé que celui de Tabarka (70,2 %). Ces taux sont du même ordre de grandeur

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

que celui rapporté par Filho et al. (2012) qui ont étudié les capacités d'adsorption de colorant anionique (Reactive Yellow BF-4G) par une smectite naturelle ; ils obtiennent un taux de décoloration de 96% de la solution d'une concentration initiale de 20 mg L⁻¹.

Tableau 14 : Taux de décoloration de RR120 et DB 291 par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana, et la palygorskite, pour une concentration initiale de colorant de 25 mgL⁻¹
nd : non déterminé

Colorant \ Argiles	Pourcentage de décoloration de (%)			
	Grombalia	Tabarka	Fouchana	Palygorskite
RR 120	94,5	94,2	80,6	50
DB 291	nd	70,2	92,7	nd

I. 2. Influence de la concentration du colorant RR120 sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, et kaolinite KGa-2

L'isotherme d'adsorption du colorant RR120 sur KGa-2, établie pour des concentrations initiales de colorant de 10 mg L⁻¹ à 120 mg L⁻¹ (figure 29) montre, comme précédemment, que la quantité de colorant RR 120 adsorbé augmente rapidement pour de faibles concentrations de colorant en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau. La présence des paliers indique que l'équilibre d'adsorption est atteint et qu'il y a une saturation des sites d'adsorption.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

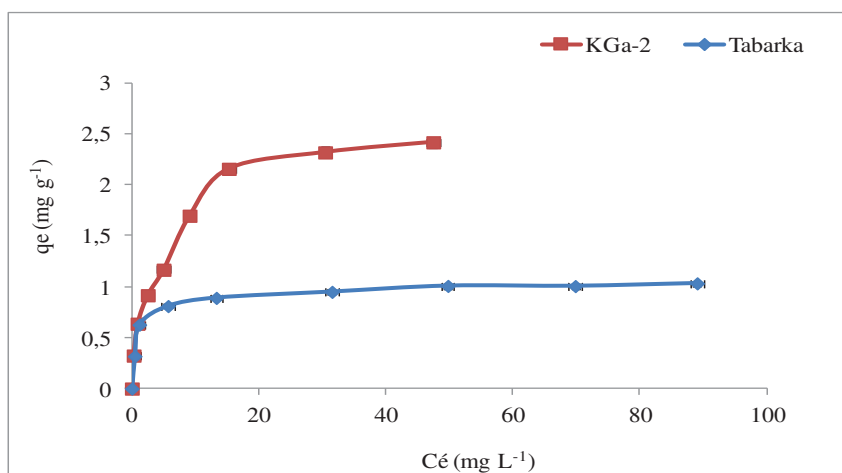


Figure 29 : Quantités de colorant adsorbé (q_e) par les argiles de Tabarka et KGa-2, en fonction de la concentration initiale de colorant RR120 (C_e)

Le taux d'adsorption de colorant RR 120 pour KGa-2 est beaucoup plus élevé que pour l'argile de Tabarka : pour une concentration initiale de 80 mg L^{-1} le taux de décoloration pour KGa-2 est de 80,9 %, alors qu'il est de 37,8% pour l'argile de Tabarka. Unuabonah et al. (2008) ont mesuré des quantités de colorant anionique (aniline blue) adsorbé sur de la kaolinite non modifiée du même ordre de grandeur ($q_e = 1,67 \text{ mg g}^{-1}$ pour une concentration de colorant de 30 mg L^{-1}) que pour KGa-2 (cette étude). Ceci pourrait indiquer que la présence d'illite serait un facteur limitant dans l'adsorption. Cependant un autre facteur entre en ligne de compte, peut-être en relation avec la présence d'illite : la distribution granulométrique et par conséquent le rapport surface/volume. En effet, l'analyse granulométrique indique que l'argile de Tabarka est composée à 60 % de particules fines $< 2 \mu\text{m}$, de 39,5 % de limons (entre 2 et $50 \mu\text{m}$) et 0,5 % de sable ($50 \mu\text{m}$ à 2 mm), alors que KGa-2 est composée à 80 % de particules fines $< 2 \mu\text{m}$ donc par conséquent plus de particules avec un grand rapport surface/volume, ce qui signifierait que KGa-2 offre plus de surfaces à l'adsorption. En revanche, les plus faibles valeurs de capacité d'échange et de surface spécifique de la kaolinite KGa-2 ($3,3 \text{ cmol kg}^{-1}$ et $23,50 \pm 0,06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectivement) par rapport à l'argile de Tabarka ($14,9 \text{ cmol kg}^{-1}$ et $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) tendraient à indiquer le contraire. L'explication serait dans la nature des surfaces et de la répartition des charges de surface des particules qui sont différentes pour la kaolinite et pour l'argile de Tabarka. En effet l'argile de

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tabarka est composée de kaolinite (TO) comme KGa-2, mais l'illite qui est également présente est d'un autre type (TOT) avec des charges de surface qui diffèrent (voir chapitre 2). Les capacités d'adsorption de RR 120 et de DB 291 varient avec la nature de l'adsorbant.

I.3. Influence du temps de contact et de la force ionique sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite

Le temps de contact est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène d'adsorption. Comme le montrent les figures 30a, b, c, d, e, f, qui représentent l'évolution de la quantité de colorant adsorbée par les échantillons d'argiles en fonction du temps, les colorants RR 120 et DB 291 adsorbés par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite présentent une forte affinité vis-à-vis de ces adsorbats dès les premières minutes, suivi d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

La cinétique d'adsorption est rapide pendant les premières minutes de contact adsorbant/adsorbat et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Ceci peut être interprété par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps (Dinçer et al., 2007). Les temps d'équilibre de l'adsorption de ces deux colorants sont de 60 à 80 min pour le colorant rouge (RR 120) et de 30 min pour le colorant disperse bleu 291 (DB 291).

Des études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut engendrer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques (Hall et al., 1998 ; Sauer et al., 1996). L'adsorption peut également être insensible aux variations de la force ionique (Guillard et al., 2002). Cependant, dans le cas des argiles, l'addition de sel favorise le processus de rapprochement-association des particules, donc la formation d'une porosité nouvelle et de sites de surface nouveaux où les molécules et agrégats de colorant peuvent être piégés (Cione et al., 2000).

Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de celle des agents employés pour contrôler la force ionique (NaCl, NaNO₃, NaClO₄, CaCl₂), et éventuellement de leur concentration (Guillard et al., 2003 ; Mathew et al., 1996).

Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption des colorants RR120 et DB 291 par les différents types d'argiles, nous avons ajouté aux solutions des masses variables de chlorure

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

de sodium. Les concentrations initiales des colorants dans ces solutions étaient de 30 mg L⁻¹ et 60 mg L⁻¹ respectivement pour les colorants RR 120 et DB 291, avec une masse d'argile de 3g d'argile. Les variations des quantités adsorbées de ces colorants sur les argiles en fonction des concentrations croissantes en chlorure de sodium, et du temps d'agitation sont représentées sur les figures 30a, b, c, d, e, f.

Les courbes montrent que l'ajout de NaCl, augmente la quantité de colorant adsorbé. Ceci peut s'expliquer par une compétitivité d'adsorption des ions sodium avec les molécules de colorants. Selon la théorie de Gouy-Chapman sur la double couche de diffusion, l'épaisseur de cette couche est plus faible lorsque la force ionique croît, ce qui facilite le rapprochement des molécules d'adsorbât et les particules d'adsorbant, et par conséquent favorise l'augmentation de la quantité adsorbée (Rashid et al., 1992).

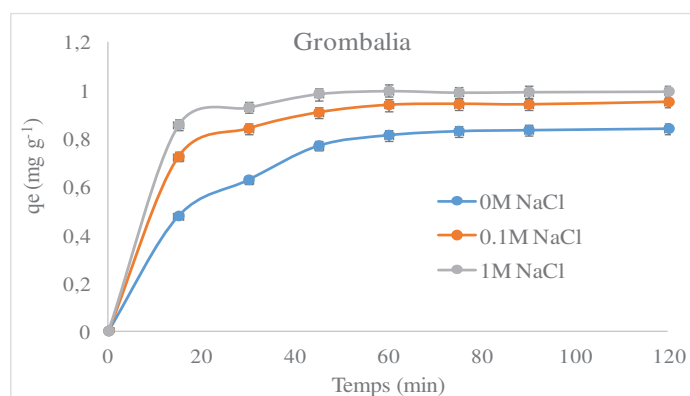


Figure 30a : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Grombalia.

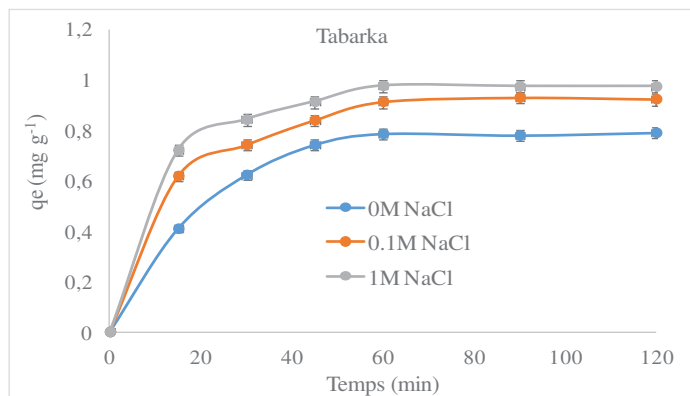


Figure 30 b : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Tabarka.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

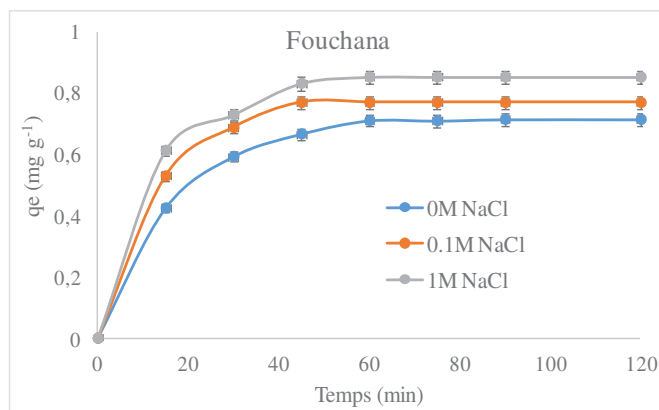


Figure 30c : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Fouchana.

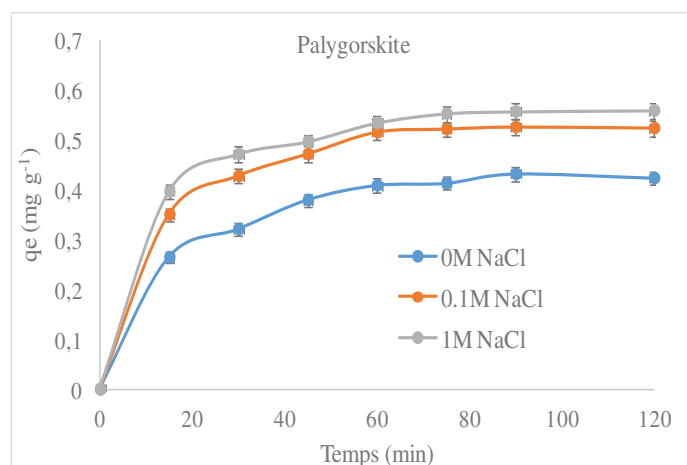


Figure 30d : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par la palygorskite.

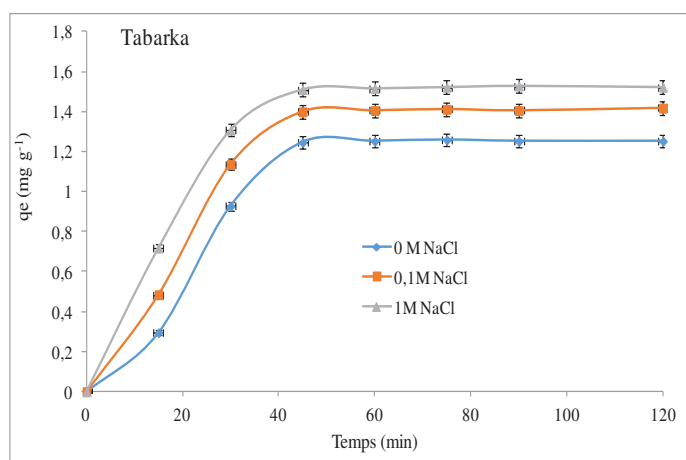


Figure 30e : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant DB 291 par l'argile de Tabarka.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

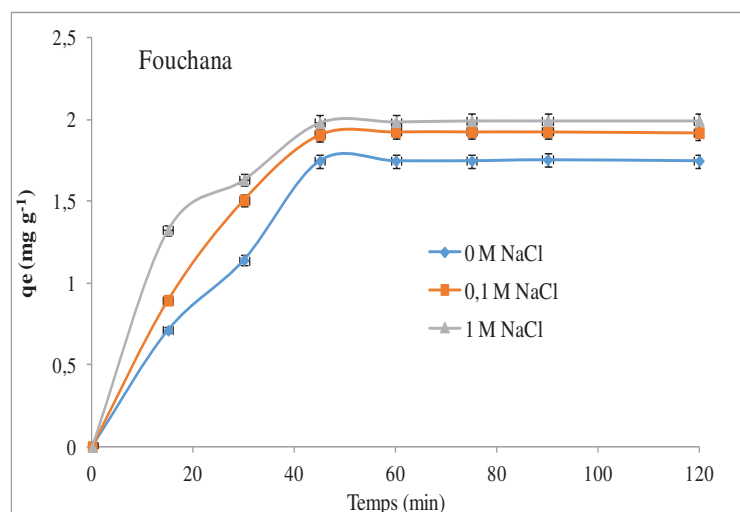


Figure 30f : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du colorant DB 291 par l'argile de Fouchana

Les tableaux 15 et 16 donnent le taux de décoloration en fonction du temps et de la force ionique, pour les colorants RR 120 et DB 291. En ce qui concerne l'adsorption de RR120, le taux de décoloration le plus élevé est noté pour un temps d'agitation de 60 min et une concentration en sel de 1 mol L⁻¹ (1M), avec des pourcentages de 98,5% , 97,5%, 85,2%, et 55,4% respectivement pour les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite.

Dans le cas du colorant DB 291, le taux de décoloration le plus élevé est noté pour un temps de 30 min et une concentration 1M avec des pourcentages de 98,6 % et 75,5% respectivement pour les argiles de Fouchana et Tabarka.

Tableau 15 : Pourcentage de décoloration (DB 291) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction de temps et de la force ionique

		Pourcentage de décoloration (%) (DB 291)		
	Concentration NaCl Temps (min)	0M	0,1M	1M
Tabarka	15	14,7	24,3	35,5
	30	46,3	69,9	75,5
	60	62,5	70,5	75,8
	90	62,8	70,8	77,1
Fouchana	15	35,5	44,8	66,3
	30	57	75,4	81,6
	60	87,4	96,3	99,4
	90	87,9	96,3	99,7

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 16 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite en fonction de temps et de la force ionique

	Temps (min)	Concentration NaCl			Pourcentage de décoloration (%) (RR 120)		
		0M	0,1M	1M			
Grombalia	15	47,8	72,4	85,6			
	30	62,8	84,1	92,9			
	60	82,4	93,9	98,5			
	90	82,5	94,3	98,4			
Tabarka	15	44,3	61,8	72			
	30	62,2	74,1	84,1			
	60	74,1	91,2	97,5			
	90	74,9	92,3	97,8			
Fouchana	15	42	52,9	61,2			
	30	59	68,7	72,8			
	60	70,9	76,8	85,2			
	90	71,4	76,8	85,1			
Palygorskite	15	26,5	35	39,7			
	30	38	42	47,2			
	60	40,9	51,5	55,4			
	90	41,3	52,2	55,7			

I.4. Influence du temps de contact et de la force ionique sur l'adsorption du colorant RR120 par KGa-2

Les résultats des tests d'adsorption de RR120 sur l'argile standard KGa-2 montrent que la quantité de colorant RR120 adsorbé augmente rapidement dans les 20 premières minutes, puis atteint un maximum pour un temps de 60 minutes (Figure 31), avec un taux de décoloration de 80,7 % (tableau 17) ; au-delà de 60 min il n'y a plus d'augmentation de la quantité adsorbée. Cependant celle-ci augmente avec une force ionique croissante : pour un même temps d'équilibre de 60 min, le taux de décoloration passe de 80,7 % pour une concentration nulle en NaCl, à 87,3 % pour une concentration de 1M.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

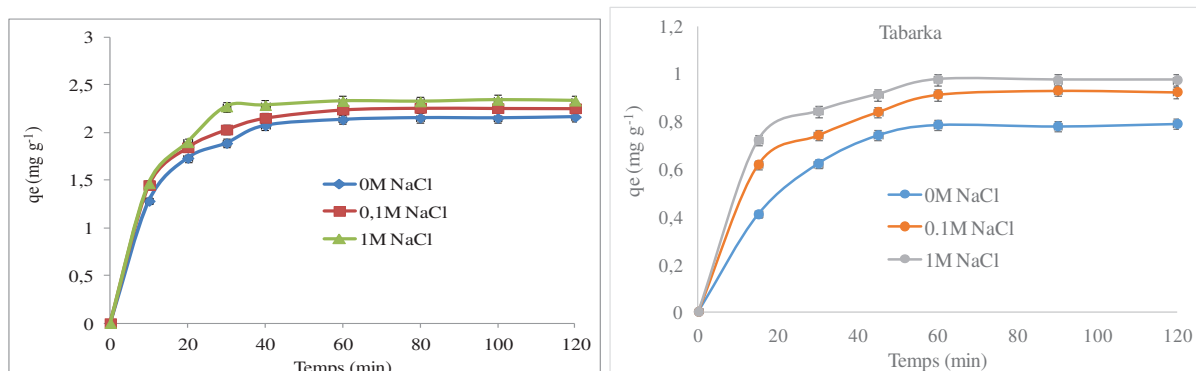


Figure 31 : Influence du temps et de la force ionique sur l'adsorption du RR 120 par KGa-2 et l'argile de Tabarka

La comparaison avec l'argile de Tabarka (figure 31) indique quelle que soit la force ionique, une augmentation de la quantité de colorant RR 120 adsorbé plus rapide que pour l'argile de Tabarka dans les premières 40 min. Le taux d'adsorption arrive au maximum plus tôt que pour l'argile de Tabarka, mais aussi plus vite pour une force ionique élevée (NaCl 1M). Ceci suggère que les contacts favorisant l'adsorption sont plus faciles entre les particules et le colorant dans le cas de KGa-2 par rapport à l'argile de Tabarka. De même, une force ionique élevée semblerait avoir un effet plus prononcé sur la réduction de l'épaisseur de la double couche diffuse dans le cas de KGa-2, favorisant ainsi le rapprochement des molécules de colorant avec les surfaces de particules. Là encore, la différence de nature des particules (kaolinite pour KGa-2 ; kaolinite + illite pour Tabarka) pourrait être à l'origine de cette différence dans la rapidité d'adsorption et dans l'effet de la force ionique sur la double couche diffuse. En effet, la structure TO de la kaolinite fait que les deux surfaces basales des feuillets ne sont pas chargées de façon identique. Les kaolinites possèdent des surfaces acides au niveau des plans OH externes qui représentent 40% de la surface totale. A ce niveau il peut y avoir adsorption par la formation de liaisons hydrogène relativement fortes entre l'anion et les groupements acides de surface. Les feuillets d'illite en revanche ont deux surfaces basales chargées négativement et donc peu propices à l'adsorption d'anions. La probabilité qu'une molécule de colorant anionique rencontre un site réactif plutôt positif, sera plus grande dans l'argile KGa-2 où dominant les kaolinites, que dans l'argile de Tabarka où des kaolinites sont associées avec des illites.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 17 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par KGa-2 en fonction de temps et de la force ionique

	Pourcentage de décoloration (%) (RR 120)			
argile	Temps (min)	0M	0,1M	1M
KGa-2	10	48,1	54,3	55,1
	15	64,9	69,1	71,1
	30	70,8	76,1	85,2
	45	77,7	80,6	80,7
	60	80,7	84,1	87,3
	75	80,7	84,3	87,2
	90	80,7	84,4	87,5
	120	81	84,4	87,4

I.5. Influence du pH sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de deux colorants RR 120 et DB 291 pour des concentrations initiales de 30 mg L⁻¹ pour RR 120 et de 60 mg L⁻¹ pour DB 291 et une masse d'adsorbant de 3g. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique. De la soude (NaOH) a été utilisée pour obtenir des pH basiques. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 32 et 33.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

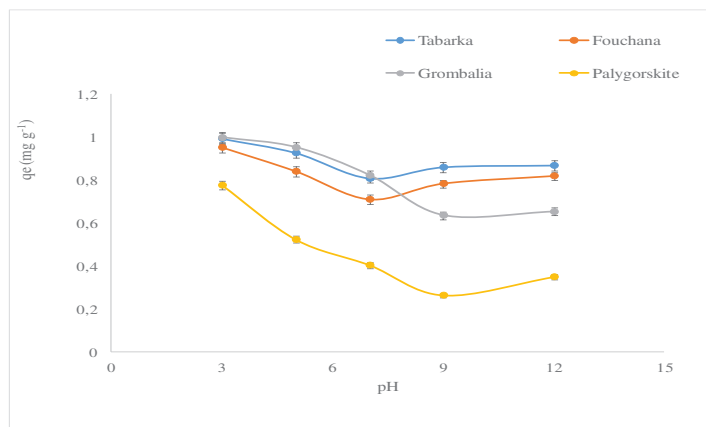


Figure 32 : Influence du pH sur l'adsorption de colorant rouge RR120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite

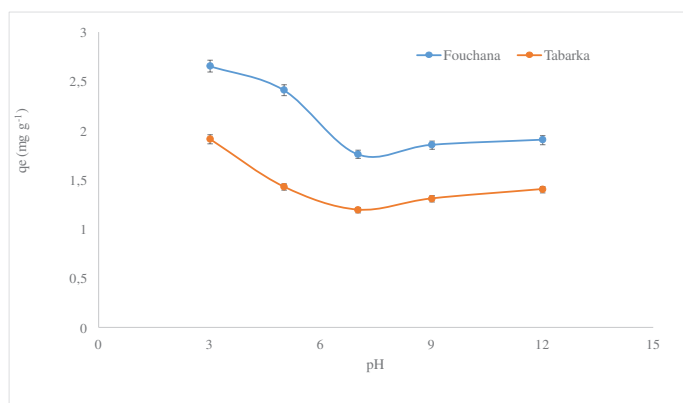


Figure 33 : Influence du pH sur l'adsorption de colorant DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka

Les courbes des figures 32, 33 montrent que le maximum d'adsorption de RR 120 et de DB 291 sur les argiles est obtenu pour un pH égal à 3. La quantité de colorant adsorbé diminue à des pH supérieurs à 3. Cette diminution, en passant d'un milieu acide vers un milieu basique, est expliquée par l'augmentation de la compétition entre les ions hydroxyles OH^- et les molécules anioniques de RR 120 en solution, ce qui défavorise la fixation des anions du

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

colorant RR 120. On note cependant une nette augmentation de la quantité adsorbée en milieu basique au delà de $\text{pH} = 7$.

Le pH joue un rôle important dans l'adsorption. Ce phénomène a été clairement observé lors de la fixation d'un colorant acide appelé Rose Sulfacide sur la bentonite de Maghnia (Bouras, 2003). Cette étude a montré que lorsque le pH est légèrement acide, la quantité fixée de ce colorant est importante, par contre pour des pH basiques, la quantité de colorant fixée est faible.

Kaoua et coll, 1987, ont expliqué l'influence du pH sur la variation du taux d'adsorption du colorant par les forces de liaisons qui interviennent dans la formation de la complexe molécule / argile et qui regroupent :

- * les forces Coulombiennes : entre une surface chargée négativement et les composés chargés positivement

- * les forces de van Der Waals : avec les interactions ion-dipôle, entre la surface du matériau et les composés organiques.

L'étude effectuée par Gürses et al. (2006) concernant l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un matériau argileux constitué d'un mélange de montmorillonite et nontronite, dans un intervalle de pH allant de 1 à 11 a montré que le maximum d'adsorption est obtenu à $\text{pH} = 5$. Les auteurs ont aussi remarqué de faibles adsorptions à des pH supérieurs à 7 et inférieurs à 3. Dincer et al. (2007), ont étudié l'adsorption à trois valeurs de $\text{pH} = 4, 7$ et 9 , du Bleu Vertigo (un colorant acide utilisé dans l'industrie textile) sur une argile de Turquie, et ont trouvé que la meilleure adsorption se produit à $\text{pH} 7$. Ils ont aussi remarqué une très faible adsorption à $\text{pH} = 9$, ce qu'ils expliquent par une répulsion électrostatique entre la surface négative de l'argile et les groupements anioniques du colorant.

Dans les tableaux 18 et 19 sont donnés les taux décoloration des colorants RR 120 et DB 291 en fonction du pH pour les différentes argiles utilisées. Le taux le plus élevé est noté à pH faible ($\text{pH} = 3$) pour les deux colorants. Les pourcentages de décoloration de RR120 (concentration initiale : 30 mg L^{-1}) sont de 99,8 %, 99,4 %, 95,3 %, et 77,6% respectivement pour les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite. Les pourcentages de décoloration de DB 291 (concentration initiale de 60 mg L^{-1}) sont de 99,7 %, 71,8 % respectivement pour les argiles de Fouchana et Tabarka.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 18 : Pourcentage de décoloration de RR 120 en fonction du pH par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la Palygorsite

pH	Pourcentage de décoloration (%) (RR 120)				
	3	5	7	9	12
Argiles					
Grombalia	99,8	95,2	82,3	63,7	65,4
Tabarka	99,4	92,7	66,8	86	86,8
Fouchana	95,3	84,2	61	78,4	82
Palygorskite	77,6	52,4	40,5	26,5	35

Tableau 19 : Pourcentage de décoloration (DB 291) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction du pH

pH	Pourcentage de décoloration (%) (DB 291)				
	3	5	7	9	12
Argiles					
Fouchana	99,7	90,5	66	69,5	71,5
Tabarka	71,8	53,6	44,7	49	52,5

I.6 Influence du pH sur l'adsorption du colorant RR 120 par KGa-2

L'étude de l'adsorption du colorant RR 120 par KGa-2 est effectuée à des valeurs de pH comprises entre 3 et 12. Les résultats sont regroupés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Pourcentage de décoloration de RR 120 en fonction du pH par KGa-2 et l'argile de Tabarka

pH	Pourcentage de décoloration (%) (RR 120)				
	3	5	7	9	12
Argile					
KGa-2	99,1	89,2	79,3	85,5	90,6
Tabarka	99,4	92,7	66,8	86	86,8

Comme pour les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorsite, on remarque que l'augmentation du pH du milieu induit une augmentation du taux d'adsorption de colorant RR

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

120 par KGa-2. Le taux de décoloration passe de 79,3 % au pH= 7, à 99,1 % au pH= 3. Ceci est dû à l'augmentation du nombre d'ions hydrogène $[H^+]$ dans le système, et à la protonation des sites de bordures des feuillets argileux qui deviennent des sites d'adsorption des molécules anioniques de colorant.

De plus dans le cas des argiles de type kaolinite, des pH acides modifient le potentiel zêta et l'agencement des particules lorsqu'il y a agrégation (Zbik et al., 2008), de telle sorte que la porosité ouverte est plus élevée ; en revanche, elle est réduite aux pH plus élevés et basiques. Ceci expliquerait l'adsorption favorisée dans des conditions acides, par une augmentation de l'accessibilité des surfaces pour l'adsorption.

I.7.Influence de la température sur l'adsorption par les argiles de Tabarka, Grombalia, Fouchana et la palygorskite

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ait été largement étudiée, aucune loi universelle n'a cependant été trouvée. En effet, certaines études (Qian et al., 2007) ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

De façon générale lorsque l'adsorption est exothermique, la quantité adsorbée diminue quand la température augmente. Au contraire, l'adsorption est endothermique quand la quantité adsorbée augmente avec la température.

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption des colorants RR120 et DB 291 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 20 °C à 50 °C (Figures 34, 35).

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

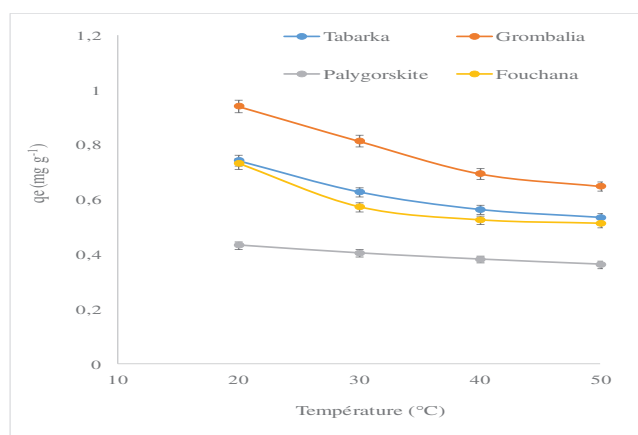


Figure 34 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant rouge RR 120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite

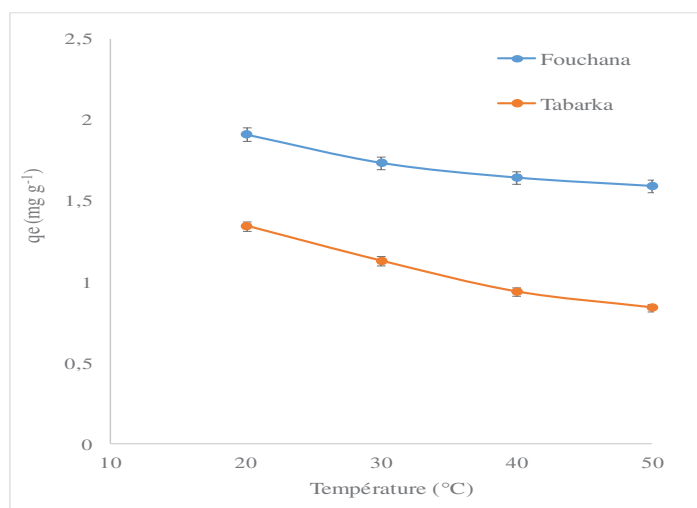


Figure 35 : Effet de la température sur l'adsorption du colorant bleu DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka

D'après Les figures 34 et 35, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la quantité maximale adsorbée des deux colorants RR120 et DB 291. Cette diminution d'adsorption, dans l'intervalle de température de 20 à 50 °C, signifie que le processus d'adsorption des colorants par les différents types d'argiles est exothermique.

Kacha (2003), a étudié l'adsorption des quatre colorants acides le Bleu Marine Nylomine, le Jaune Supranol, le Rouge Erionyl et le Noir Nylomine sur la bentonite de Maghnia, et a observé que l'augmentation de la température influe sur la cinétique de la réaction en

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

ralentissant la vitesse d'adsorption des colorants. Entre 20 et 30 °C, il a remarqué pour tous les colorants que l'efficacité de la bentonite diminue d'environ 40 %.

Bagane et al., (2000), ont observé sur un intervalle de température allant de 5 à 30°C que la température n'a pas un effet très significatif sur l'adsorption du Bleu de Méthylène par l'argile utilisée. Ils ont expliqué que dans cet intervalle de température, la structure de l'argile n'est pas affectée et il en est de même pour la stabilité du colorant.

Une autre étude effectuée par Gürses et al., (2006), concernant l'adsorption du Bleu de Méthylène sur un matériau argileux, a montré qu'une augmentation de la température de 20 à 40°C provoque une diminution de fixation du colorant. Ils ont montré que le processus d'adsorption se produit par des interactions physiques.

Les taux de décoloration en fonction de la température pour RR 120 et DB 291, sont donnés dans les tableaux 21 et 22. Le taux le plus élevé est noté à la température la plus faible (20 °C) pour les deux colorants. Le taux de décoloration pour RR 120 (concentration initiale de 30 mg L⁻¹) est de 94,1 %, 84,3 %, 73,2 %, et 43,4 % respectivement pour les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite et de 95,4 % , et 67,1 % pour DB 291 (concentration initiale de de 60 mg L⁻¹) respectivement pour les argiles de Fouchana et Tabarka. Dans tous les cas les taux diminuent avec la température avec le taux le plus bas à 50 °C pour la palygorskite (36,3 % de décoloration pour RR120). Cette tendance indique que la réaction d'adsorption aussi bien pour RR120 que pour DB 291 n'est pas favorisée par la température.

Tableau 21 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite en fonction de la température

Température (°C)	Pourcentage de décoloration (%) (RR 120)			
	20	30	40	50
Argiles				
Grombalia	94,1	81,4	69,5	64,9
Tabarka	84,3	62,8	56,3	53,4
Fouchana	73,2	57,4	52,6	51,3
Palygorskite	43,4	40,5	38,2	36,3

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 22 : Pourcentage de décoloration de DB 291 en fonction de la température par les argiles de Fouchana et Tabarka

	Pourcentage de décoloration (%) (DB 291)			
Température (°C)	20	30	40	50
Argiles				
Fouchana	95,4	86,6	82	79,4
Tabarka	67,1	56,3	46,9	42

Les paramètres thermodynamiques

La réaction d'adsorption de molécules sur une surface, implique une variation de l'énergie de Gibbs entre l'état initial et l'état final. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG (kJ mol^{-1}), qui correspond à la variation d'enthalpie libre (variation d'énergie à pression constante). Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas, et pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est que ΔG soit négatif.

L'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (H) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (S) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique soit exothermique ($\Delta H < 0$), soit endothermique ($\Delta H > 0$) (Rytwo et al., 2003 ; Ramesh et al., 2005).

La variation d'énergie libre de Gibbs est liée aux variations d'enthalpie et d'entropie par la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (27)$$

ΔH° (J mol^{-1}) : variation d'enthalpie

ΔS° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) : variation d'entropie

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant considéré.

La relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ et la relation de Vant'Hoff $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (Khan et al., 1995), permet d'aboutir à l'équation d'Eyring (Laidler et Meiser, 1999) :

$$\ln K = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (28)$$

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹

T : température °K

Le coefficient de distribution de sorption K est défini comme étant le rapport de la quantité de colorant fixée q_e (mg g⁻¹) sur la quantité du colorant restante en solution (mg L⁻¹) (Khan et al., 1995). Le tracé des droites $\ln K = f(1/T)$ permet d'obtenir les valeurs de ΔH (pente de la droite) et de ΔS (ordonnée à l'origine) et ainsi de déterminer les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption considérée.

Les valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du colorant rouge RR 120 et de Disperse bleu DB 291 sur les différentes argiles sont regroupées dans les tableaux 24 et 25, et celles des chaleurs d'adsorption ΔH et d'entropie ΔS dans les tableaux 23 et 24.

Tableau 23 : Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du colorant rouge RR 120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite

Température (°K) Argiles	ΔG° (J mol ⁻¹)			
	293	303	313	323
Fouchana	-1124	-574	-289	83
Tabarka	-644	-538	-272	-146
Grombalia	-2940	-1616	-932	-718
Palygorskite	280	421	543	655

Tableau 24 : Valeurs de l'enthalpie libre d'adsorption du colorant bleu DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka

Température (°K) Argiles	ΔG° (J mol ⁻¹)			
	293	303	313	323
Fouchana	-3217	-2046	-1720	-1579
Tabarka	-754	-279	140	375

Les valeurs négatives des ΔG indiquent la faisabilité et la spontanéité du processus d'adsorption : ceci est observé pour l'adsorption de RR120 par les argiles de Fouchana,

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tabarka et Grombalia en général jusqu'à 40 °C. En revanche, ce processus d'adsorption n'est pas favorisé pour la palygorskite comme en témoignent les valeurs positives de ΔG , même à température ambiante. En ce qui concerne l'adsorption du colorant bleu DB 291 par l'argile de Fouchana, les valeurs de ΔG sont plus négatives que dans le cas de RR120 et le restent même aux températures élevées, ce qui indique un processus d'adsorption plus facile. En revanche, les valeurs de ΔG pour l'adsorption de DB 291 sur l'argile de Tabarka sont faiblement négatives à 20 et 30 °C comme dans le cas de RR120, mais deviennent positives à des températures supérieures, ce qui indique que le processus d'adsorption n'est pas spontané dans ces conditions.

De façon générale, le processus d'adsorption est thermodynamiquement possible et spontané à température ambiante, pour la plupart des argiles, bien que moins facilement pour la palygorskite. En revanche, il n'est pas favorisé par une élévation de température.

Les valeurs négatives de ΔS et ΔH (tableaux 25 et 26) indiquent à nouveau que quel que soit le type d'adsorbant ou de colorant considéré ici, que le processus d'adsorption est spontané à basse température, et que l'exothermicité est importante.

Un processus spontané va dans le sens d'une augmentation du désordre, et la variation totale de l'entropie du système ΔS , doit être positive ou nulle. Dans notre cas, la variation d'entropie (ΔS) est négative et indique une augmentation de l'ordre. Ceci suggère que l'adsorption engendre une augmentation de l'ordre, et que les molécules de colorant à l'interface solide-liquide sont plus organisées que celles de la phase liquide.

Tableau 25 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant rouge RR120 par les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite

Argiles	ΔH° (J mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹)	R ²
Fouchana	-182	-0,6	0,98
Tabarka	-84	-0,3	0,97
Grombalia	-356	-1,1	0,91
Palygorskite	-49	-0,2	0,99

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 26 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorant bleu DB 291 par les argiles de Fouchana et Tabarka

Argiles	ΔH (J mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
Tabarka	-173	-0,5	0,98
Fouchana	-270	-0,8	0,86

La valeur de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet dans une certaine mesure de différencier la chimisorption de la physisorption. L'adsorption de type physique est caractérisée par des chaleurs d'adsorption < 42 kJ mol⁻¹ alors que $\Delta H > 84$ kJ mol⁻¹ caractérise l'adsorption chimique (Barrow, 1996). Sur cette base, le processus d'adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles utilisées peut-être qualifié de processus physique.

Peu de travaux ont été consacrés à l'adsorption de colorants anionique sur des argiles naturelles non modifiées. Les données disponibles des paramètres thermodynamiques de l'adsorption sont présentées dans le tableau 27. On constate que les valeurs de ΔG sont généralement faiblement négatives, voire positives, ce qui rejoint les résultats obtenus ici et indique que l'adsorption de colorant anionique sur les argiles naturelles n'est pas toujours spontanée. Par ailleurs, la grande disparité des valeurs des paramètres pour un même matériau adsorbant indique la taille des molécules de colorant et la nature des groupements fonctionnels jouent probablement un rôle important dans le caractère spontané ou non de l'interaction avec les argiles.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 27 : Données de la littérature sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de colorants anioniques par les argiles naturelles

Références	Colorant	Argile	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
1	Jaune Bezanyl	Bentonite	-4,69	16,07	-9,48
1	Rouge Bezanyl	Bentonite	-9,99	10,43	13,1
1	Vert Nylomine	Bentonite	-16,02	64,36	35,2
4	Congo red	Ca-bentonite	5,13	37,2	-6,49
5	Congo red	Na-bentonite	-13,021	7,411	-15,250
1	Jaune Bezanyl	kaolin	-7,17	30,94	16,39
1	Rouge Bezanyl	kaolin	-10,3	52,14	25,84
1	Vert Nylomine	kaolin	-12,35	56,72	29,25
5	Congo red	kaolin	-16,96	-19,72	-11,05
6	RB 221	kaolinite	35,5	-145	40
3	Naphthol red-J	Nontronite (pH 4)	20,5	76	n.d
3	Naphthol red-J	Nontronite (pH 9)	4,25	20	n.d
2	RB 15	sépiolite	1,95	15	-2,52
7	Acid Fuchsin	Na-montmorillonite	-0,9	-0,59	-10,12
8	Acid Red 57	sépiolite		36,6	-36,8
9	Acid Orange 57	illite	-10	-0,56	-32,4
9	Acid Orange 57	Illite-kaolinite	-33,9	-0,03	-112,9
10	Tropaeolin	kaolinite	14,71	-17,76	109,6

(1) Benguella et Yacouta-Nour (2009), (2) Tabak et al. (2009) (3) Gupta et al. (2006) (4) Lian et al. (2009) (5) Vimonses et al. (2009) (6) Karao lu et al. (2010), (7) Elsherbiny (2013) ; (8) Alkan et al. (2004) ; (9) Elmoubarki et al. (2015) (30°C) ; (10) de Sales et al. (2015) (25°C) ; n.d. non déterminé

I.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux ont été modélisés afin de mieux interpréter le mécanisme d'adsorption des colorants RR 120 et DB 291 par les argiles. Les modèles les plus simples à utiliser sont les modèles classiques de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura et Halsey, qui sont les plus appropriés pour l'étude de l'adsorption des polluants organiques sur les argiles. Les équations correspondantes sont décrites au chapitre III, et les valeurs des différents paramètres calculés pour chaque modèle utilisé sont regroupées dans les tableaux 28 et 29.

Les valeurs des coefficients de corrélation permettent d'estimer la concordance entre les données expérimentales et les données modélisées selon chaque modèle. Ainsi, on remarque que le modèle de Langmuir décrit de façon générale le mieux les isothermes d'adsorption. Ceci suggère que l'adsorption des colorants RR 120 et DB 291 par les argiles se fait en monocouche. Les meilleurs deuxièmes modèles sont ceux de Freundlich et Halsey,

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

alors que les modèles de Dubinin-Radushkevich et Harkins-Jura ne permettent qu'un ajustement faible aux données expérimentales.

Le modèle de Langmuir suppose également que l'adsorbant présente un nombre constant de sites d'adsorption et que l'adsorption est réversible. Une supposition fondamentale de la théorie de Langmuir est que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques de l'adsorbant. Ceci signifie qu'une fois la molécule de colorant occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu dans ce site ; une valeur de saturation est donc atteinte au-delà de laquelle aucun autre type d'adsorption ne peut avoir lieu.

Cette bonne corrélation entre les données d'adsorption et le modèle de Langmuir indique donc la nature homogène de la surface de l'adsorbant.

Tableau 28 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption pour le colorant rouge RR 120

Modèles	Paramètres Fouchana	Paramètres Tabarka	Paramètres Grombalia	Paramètres Palygorskite
Langmuir	qm (mg g ⁻¹) = 0,6 K (mg L ⁻¹) = 0,05 R ² = 0,99	qm (mg g ⁻¹) = 1,25 K (mg L ⁻¹) = 0,03 R ² = 0,99	qm (mg g ⁻¹) = 7,3 K (mg L ⁻¹) = 0,03 R ² = 0,99	qm (mg g ⁻¹) = 0,45 K (mg L ⁻¹) = 0,04 R ² = 0,99
Freundlich	n = 1,04 K _F (mg g ⁻¹) = 0,60 R ² = 0,96	n = 1,08 K _F (mg g ⁻¹) = 0,66 R ² = 0,98	n = 1,02 K _F (mg g ⁻¹) = 0,62 R ² = 0,99	n = 1,53 K _F (mg g ⁻¹) = 1,34 R ² = 0,97
Dubinin.Radushkevich	qm (mg g ⁻¹) = 2,3 β = -2E-05 E = 0,16 KJ mol ⁻¹ R ² = 0,91	qm (mg g ⁻¹) = 2,3 β = -2E-05 E = 0,16 KJ mol ⁻¹ R ² = 0,89	qm (mg g ⁻¹) = 2,4 β = -2E-05 E = 0,16 KJ mol ⁻¹ R ² = 0,86	qm (mg g ⁻¹) = 1,8 β = -1E-05 E = 0,23 KJ mol ⁻¹ R ² = 0,93
Harkins.Jura	A = 1,53 B = 1,37 R ² = 0,79	A = 2,25 B = 1,39 R ² = 0,82	A = 1,05 B = 2,12 R ² = 0,95	A = 0,0001 B = 0,0001 R ² = 0,84
Halsey	n _H = 1,17 K _H = 0,55 R ² = 0,95	n _H = 1,08 K _H = 0,64 R ² = 0,98	n _H = 1,02 K _H = 0,61 R ² = 0,99	n _H = 1,53 K _H = 0,63 R ² = 0,98

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 29 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption pour le colorant bleu DB 291

Models	Fouchana + DB291	Tabarka + DB 291
Langmuir	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 2,6$ $K_L \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,22$ $R^2 = 0,99$ $SSQR = 0,46$	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 1,7$ $K_L \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,08$ $R^2 = 0,99$ $SSQR = 0,28$
Freundlich	$n = 1,2$ $K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,80$ $R^2 = 0,96$ $SSQR = 0,41$	$n = 1,8$ $K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 1,02$ $R^2 = 0,93$ $SSQR = 0,34$
Dubinini.Radushkevich	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 3,38$ $\beta = -8E-05$ $R^2 = 0,79$ $E = 0,08 \text{ KJ mol}^{-1}$ $SSQR = 0,55$	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 2,88$ $\beta = -6E-05$ $R^2 = 0,87$ $E = 0,09 \text{ KJ mol}^{-1}$ $SSQR = 0,37$
Harkins.Jura	$A = 13,76$ $B = 1,90$ $R^2 = 0,70$ $SSQR = 0,49$	$A = 14,22$ $B = 1,95$ $R^2 = 0,69$ $SSQR = 0,42$
Halsey	$n_H = 1,26$ $K_H = 0.75$ $R^2 = 0.96$ $SSQR = 0,22$	$n_H = 1,78$ $K_H = 1,04$ $R^2 = 0,93$ $SSQR = 0,17$

I.9. Cinétique d'adsorption

Le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide peut être appréhendé par la modélisation de la cinétique d'adsorption. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo second ordre, d'Elovich, et de diffusion intra particule. Les lois cinétiques sont décrites au chapitre III (paragraphe VI). Les constantes de vitesse d'adsorption calculées pour les différents modèles ainsi que les paramètres cinétiques sont rassemblés dans le tableau 30.

D'après les résultats obtenus, c'est le modèle de pseudo second ordre qui est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des deux colorants par les différents types d'argiles, comme en atteste les coefficients de corrélation (0,97-0,99). De même, les quantités maximales de colorant adsorbé (q_e) calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proches de celles qui ont été déterminées expérimentalement, ce que justifie encore que les cinétiques d'adsorption des colorants utilisés par les argiles sont de pseudo second ordre. Plusieurs études ont également conclu que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au modèle de pseudo-second ordre (Yener et al., 2006 ; Janos et al., 2007 ; Wang et al., 2005).

Ce modèle de pseudo second ordre permet de décrire une cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs, et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. L'augmentation rapide des quantités de colorant adsorbé observée au début des expériences serait à relier à une forte disponibilité des sites plus réactifs en début de processus, puis après saturation de ces sites, à une fixation sur des sites moins réactifs et à une progression plus lente de l'adsorption jusqu'à saturation.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 30 : paramètres cinétiques des différentes argiles utilisées dans l'adsorption des colorants

colorants	Argiles	pseudo premier ordre			pseudo second ordre				Elovich			diffusion intraparticule		
		q _e	K ₁	R ²	q _e	K ₂	h	R ²	α	β	R ²	C	K _{ip}	R ²
		(mg g ⁻¹)	(min ⁻¹)		(g mg ⁻¹ min ⁻¹)	(mg g ⁻¹ min ⁻¹)	(mg g ⁻¹ min ⁻¹)		(mg g ⁻¹ min ⁻¹)	(g mg ⁻¹)		(mg g ⁻¹)	(mg g ⁻¹ min ^{1/2})	
DB 291	Tabarka	0,6	0,1	0,76	1,3	0,05	0,085	0,97	0,05	4,1	0,73	4,7	0,8	0,57
	Fouchana	0,43	0,01	0,63	1,9	0,02	0,034	0,98	0,07	5,2	0,78	6,3	1,1	0,62
RR 120	Tabarka	0,6	0,05	0,92	0,9	0,04	0,08	0,99	1,3	1,8	0,89	3,7	0,4	0,79
	Fouchana	0,5	0,03	0,91	0,7	0,06	0,031	0,98	0,3	1,7	0,93	1,7	0,4	0,8 5
	Grombalia	1,2	0,9	0,97	0,95	0,008	0,007	0,99	0,2	0,01	0,91	4,15	1,57	0,81
	Palygorskite	0,3	0,04	0,98	0,42	0,15	0,04	0,99	0,23	0,89	0,94	6, 29	0,36	0,87

II. Adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles en présence d'additifs

Les résultats présentés dans ce chapitre portent sur les expériences d'adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les argiles de Fouchana, Tabarka, Grombalia et la palygorskite en présence d'additifs de différentes natures utilisés dans l'industrie teinturière. Il s'agit d'enzymes, agents de blanchiment, détergents, acides organiques, et de sels. Par ailleurs des conditions de pH et de force ionique variables ont été testées.

Les résultats des expériences d'adsorption sont illustrés pour chaque adsorbant (Figures 36a, b, c, d, e, f) sous forme d'histogrammes où les quantités de colorant adsorbé sont données en fonction de l'additif associé au colorant, avec et sans force ionique élevée, et à pH acide ou naturel.

On observe que la quantité de colorant adsorbé et donc de décoloration, varie comme précédemment en fonction de la nature du colorant, mais aussi en fonction de la nature de

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

l'additif. Les taux de décoloration par les argiles en fonction de la nature de l'additif associé au colorant, de la présence ou non de sel, et au pH acide ou naturel, sont donnés dans les tableaux 31 et 32 pour une concentration initiale de RR 120 de 30 mg L⁻¹ et de DB 291 de 60 mg L⁻¹.

Le taux de décoloration pour RR 120 est le plus élevé en présence du mélange de tous les additifs, de sel et à un pH acide, avec des valeurs décroissantes en fonction du type d'argile dans l'ordre suivant : 99,8 % (Grombalia), 99,5 % (Tabarka), 90% (Fouchana), 79,5 % (palygorskite).

Par contre, pour le colorant DB 291 le taux de décoloration le plus élevé est noté dans le cas où l'additif Cotoblanc, le sel et l'acide sont associés au colorant, avec des pourcentages de 99,7 % et 89,9 % respectivement pour Fouchana et Tabarka.

Le taux de décoloration pour le colorant RR 120, sans ajout d'additifs, de sel et d'acide, est le plus élevé dans le cas de l'adsorption par l'argile de Grombalia avec un pourcentage de 88,8 % suivi 77,6 % pour l'argile de Tabarka, (puis 73,1 % pour l'argile de Fouchana, et 50,5%) pour la palygorskite. Pour le colorant DB 291 les taux de décoloration enregistrés sont de 85,3 % pour l'argile de Fouchana et 59,3 % pour l'argile de Tabarka.

Tableau 31 : Pourcentage de décoloration (RR 120) par les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite en fonction de la nature des additifs

			RR 120	RR 120 + Duralkan	RR 120 + Meropan	RR 120 + Cotoblanc	RR 120 + Bactosol	RR 120 + CHT Catalase	RR 120 + Kollasol	RR 120 + Mélange
Pourcentage de décoloration	Grombalia	Sans (NaCl H ₂ SO ₄)	88,8	55,6	64,6	74,7	77,9	83,7	93,8	99,4
		NaCl	95,4	62,2	67,8	79,2	83,5	91,2	95,4	99,7
		NaCl + H ₂ SO ₄	98,9	72,8	73,1	87,2	94,1	97,8	99,7	99,8
	Tabarka	Sans (NaCl H ₂ SO ₄)	77,6	56,1	65,4	75,1	78,7	82,9	83,5	88
		NaCl	78,3	60,8	66,1	77,6	82,7	84,3	84,9	89,2
		NaCl + H ₂ SO ₄	90,9	75,4	77,2	82,5	92	95,1	96,9	99,5
	Fouchana	Sans (NaCl H ₂ SO ₄)	73,1	50,5	60,7	71,8	77,1	78,2	81,3	87,3
		NaCl	77,1	56,1	65,4	74	81,3	82,9	86	88,7
		NaCl + H ₂ SO ₄	82	67,4	72,7	75,1	86,4	87,8	88,4	90,4
	Palygorskite	Sans (NaCl H ₂ SO ₄)	50,5	21,8	43,3	45,2	57,7	62,2	64,3	68,1
		NaCl	53,4	24,7	47,3	50,3	58,7	65,1	67,8	73,6
		NaCl + H ₂ SO ₄	59,3	30,5	53,7	56,6	67	73,9	75,2	79,5

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Tableau 32 : Pourcentage de décoloration (DB 291) par les argiles de Fouchana et Tabarka en fonction de la nature des additifs

	Pourcentage de décoloration (%)					
	Fouchana			Tabarka		
	Sans (NaCl, H ₂ SO ₄)	NaCl	NaCl + H ₂ SO ₄	Sans (NaCl, H ₂ SO ₄)	NaCl	NaCl + H ₂ SO ₄
DB 291	85,3	89,9	96,7	59,3	67,1	79,8
DB 291 + Duralkan	57,9	59,9	68	48,9	55	63,5
DB 291 + Meropan	52,4	56,4	62,5	44,3	50,2	59,3
DB 291 + Cotoblanc	92,8	93,5	99,7	65,1	79,8	89,9
DB 291 + Bactosol	83	86,6	94,1	56,4	62,8	72,6
DB 291 + CHT Catalase	90,8	92,5	99,3	63,8	73,6	85,9
DB 291 + Kollasol	77,2	81,4	91,5	51,8	58,6	70
DB 291 + Mélange	83,7	91,5	97,4	60,6	69	83,4

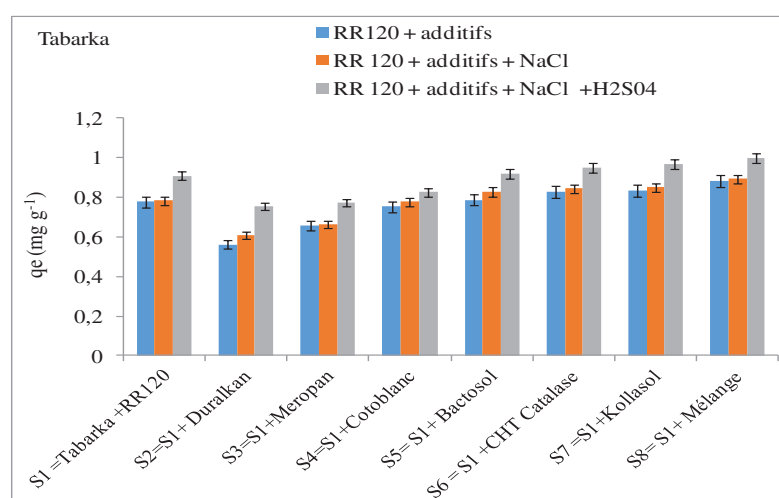


Figure 36a : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par l'argile de Tabarka

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

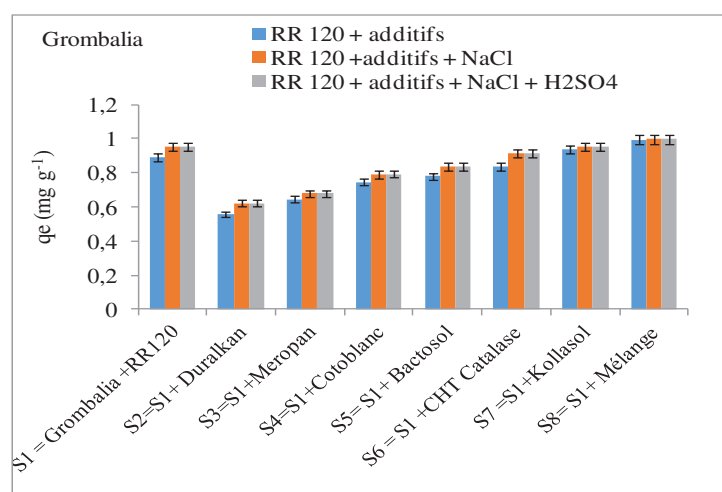


Figure 36b : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par l'argile de Grombalia

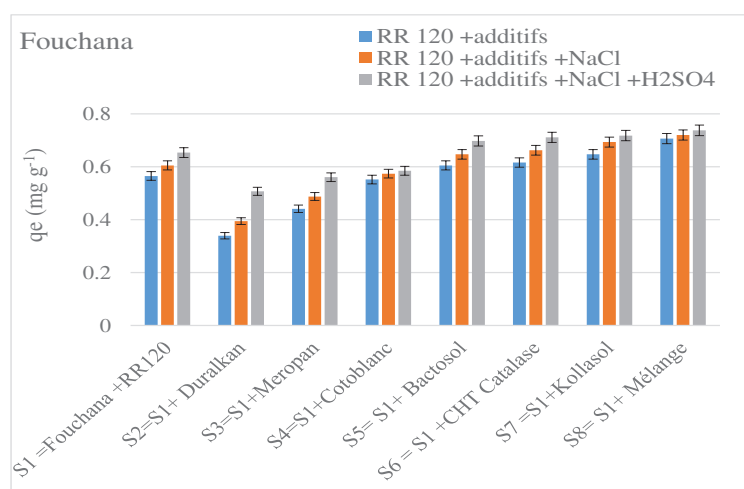


Figure 36c : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par l'argile de Fouchana

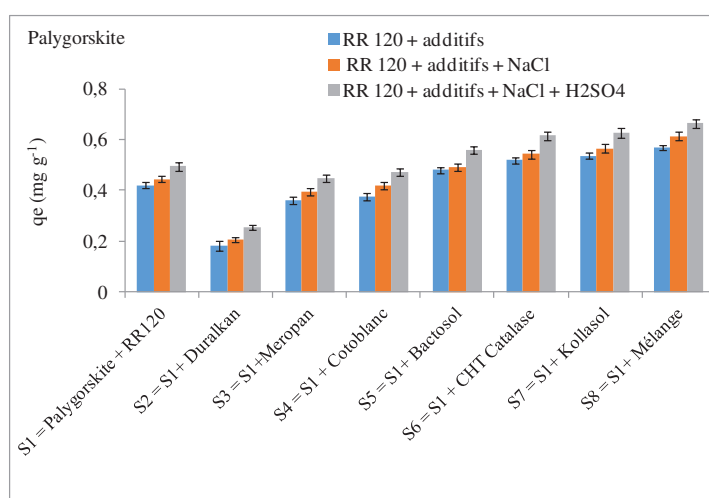


Figure 36d : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par la Palygorskite

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

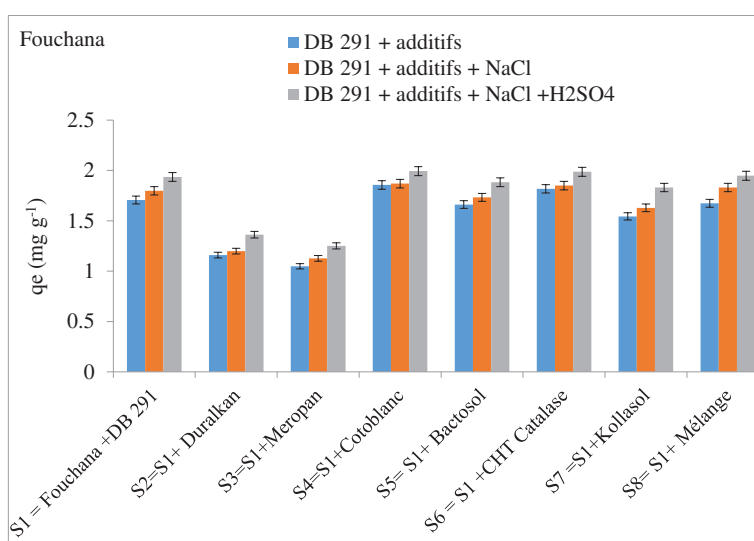


Figure 36e : Effet des additifs sur l'adsorption de DB 291 par l'argile de Fouchana

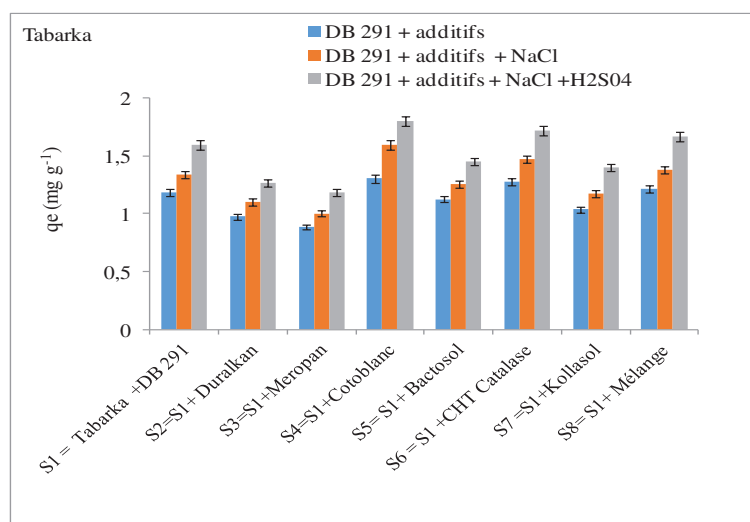


Figure 36f : Effet des additifs sur l'adsorption de DB 291 par l'argile de Tabarka

La plus grande quantité de RR120 adsorbé ($q_e = 0,99$; $0,88$; $0,85$; $0,56$ mg g^{-1} respectivement pour Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite) est observée lorsque le colorant est associé au mélange de tous les additifs (S8 sur les figures 36a, b, c, d). En revanche la plus grande quantité de colorant DB 291 adsorbé ($q_e = 1,85$; $1,30$ mg g^{-1} respectivement pour Fouchana et Tabarka) est observée lorsque l'agent séquestrant Cotoblanco est ajouté au colorant (S4 sur les figures 36e, f), alors qu'elle a un effet négatif dans le cas de l'adsorption de colorant RR 120, et induit une diminution de la quantité adsorbée. Les additifs de nature enzymatique (CHT Catalase, Bactosol), améliorent l'adsorption de RR 120 ($q_e = 0,83$; $0,82$; $0,78$; $0,51$ mg g^{-1} (CHT Catalase) et $0,79$; $0,78$; $0,77$; $0,48$ mg g^{-1}

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

(Bactosol) respectivement pour Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite) en comparaison de l'interaction avec le colorant seul ($q_e = 0,83 ; 0,77 ; 0,73 ; 0,42 \text{ mg g}^{-1}$ respectivement pour Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite) (S5, 6 et 7 sur les Figures 36a, b, c, d, e, f). D'autres additifs (Meropan, Duralkan) ont un effet limitatif.

Au cours des expériences, il a cependant été observé que la décoloration n'est pas toujours efficace même si la quantité de colorant adsorbé est significative. Par exemple, l'agent cationique Kollasol (S7), et l'agent séquestrant Cotoblanc (S4) ont un effet similaire en décoloration, mais différent par la quantité de colorant adsorbé ($q_e = 0,81$ et $0,6 \text{ mg g}^{-1}$ respectivement). Les changements de couleur sont également observés lorsque le détergent Meropan (S3) est ajouté. Dans tous les cas, l'addition de sel favorise la décoloration. Ceci est principalement dû à la réduction de la double couche diffuse avec une force ionique élevée qui facilite l'interaction entre les molécules d'adsorbat et des particules d'adsorbant, et par conséquent améliore l'adsorption. La quantité de colorants adsorbés augmente également dans des conditions acides, en raison de l'augmentation du nombre d'ions d'hydrogène $[H^+]$ dans le système, et de la protonation de bords de particules, et donc l'augmentation du nombre de sites actifs chargés positivement sur l'adsorbant.

À notre connaissance, aucune étude connue à ce jour, ne s'est focalisée sur l'effet des additifs de l'industrie teinturière sur l'adsorption de colorant par les argiles ou sur les interactions additif-argile ou colorant. Seuls de rares travaux sur l'interaction enzyme-argile sont répertoriés dans la littérature comme ceux de Cengiz et al. (2012) consacrée aux interactions entre l'enzyme catalase et les argiles. Ces auteurs témoignent des capacités d'adsorption remarquables pour la catalase de la bentonite et de la sépiolite. Ils supposent que la sorption a lieu sur des sites neutres, et que les complexes neutres sont formés par sorption du cation organique sur les sites négatifs. Demirbaş et al. (2013) quant à eux, ont étudié l'adsorption de la catalase sur la kaolinite, et mis en évidence l'augmentation du taux d'adsorption pour une température croissante, de même que le changement après adsorption, du potentiel zêta des particules de kaolinite à environ pH 5,8. Yang et al. (2013) ont étudié l'interaction entre la catalase et la chrysoïdine qui est un colorant azoïque industriel. Ces auteurs ont montré que la catalase présente deux sortes de sites de liaison avec la chrysoïdine. Les forces électrostatiques jouent un rôle clé dans la liaison au niveau des premiers sites, tandis que des liaisons hydrogène et de type van der Waals régissent les interactions au niveau des deuxièmes sites. En outre, les liaisons sont plus fortes au niveau des premiers sites par rapport

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

aux seconds. Dans le cas du colorant RR120, des charges positives dans la molécule de CHT Catalase créées par le déplacement de la paire d'électrons de l'azote (par conjugaison intramoléculaire) peuvent permettre l'attraction électrostatique avec le colorant RR 120, via les groupes (SO_3^-). Cette association réduirait le nombre de charges négatives du colorant et permettrait de diminuer l'effet de répulsion entre le colorant et l'argile, en facilitant ainsi l'adsorption du colorant sur l'argile. L'adsorption du système colorant-enzyme sur l'argile pourrait alors être favorisée par la forte affinité entre les surfaces d'argile et CHT catalase, comme en témoignent les études de Cengiz et al. (2012) et Demirbas et al. (2013).

L'additif Meropan dont la molécule est cationique, a un effet significatif sur la limitation de l'adsorption de colorant (Figures 36 a à f). On peut supposer, du fait de la charge positive de l'additif et de la charge globale négative des argiles, que les interactions entre les argiles et les molécules de Meropan se soient faites par échange ionique, soit sur les bords des minéraux, ou dans les espaces interfoliaires des smectites. Toutefois, compte tenu de la charge négative du colorant RR120, et de la charge positive de molécules Meropan, il est fort probable que ces derniers se soient fixés sur les sites négatifs de RR120, neutralisant partiellement les molécules de RR120 en solution. Dans leur étude sur l'effet d'une solution de tensioactif cationique sur le colorant Solophenyl rouge 3BL, Hassanzadeh et al. (2006) ont mis en évidence que les molécules de colorant ont tendance à former des micelles avec l'augmentation de la concentration de l'agent tensioactif. En supposant que Meropan a un effet similaire d'agrégation des molécules de colorant RR120, il est clair que l'adsorption sur l'argile serait rendue très difficile, en particulier dans les espaces interfoliaires, mais aussi sur les bordures de feuillets argileux. Ce phénomène d'agrégation du colorant sous l'effet de l'additif agissant comme tensioactif pourrait expliquer l'adsorption réduite de colorant RR120 sur l'argile, quand le Meropan est associé au colorant.

En ce qui concerne le colorant neutre DB 291, les interactions avec les molécules cationiques de Meropan sont probablement faibles alors que ces dernières seraient facilement adsorbées sur les argiles chargées négativement. Par conséquent, il pourrait y avoir une compétition pour les sites actifs négatifs des argiles entre les deux molécules en faveur des molécules Meropan. Au contraire de Meropan, l'additif Cotoblanc favorise l'adsorption de colorant DB 291 sur l'argile (Figure 36 e et f). Les molécules de Cotoblanc et de colorant DB 291 portent toutes les deux un atome d'hydrogène mobile sur leurs hétéroatomes. Ainsi, une interaction entre ces deux molécules pourrait avoir lieu via des liaisons hydrogène, mais pas par des liaisons

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

chimiques. Les molécules ainsi associées pourraient ensuite être adsorbées sur des surfaces d'argile, comme décrit pour CHT Catalase.

II.1. Isothermes d'adsorption du colorant RR 120 sur les différents types d'argiles en présence de l'additif CHT Catalase

Les résultats présentés dans la partie II ont montré que l'ajout de l'additif CHT Catalase améliore dans tous les cas le taux d'adsorption de colorant en comparaison avec les expériences menées sans additif. C'est pourquoi cet additif a été choisi pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant rouge RR 120 sur les différents types d'argiles et essayer de comprendre les conditions de l'adsorption de colorant en présence de CHT Catalase.

Les isothermes d'adsorption du colorant RR 120 en présence de CHT Catalase sont présentées sur la figure 37. Elles sont de même forme que les isothermes d'adsorption de RR 120 sans additif.

Les modèles de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Harkins-Jura et Halsey ont été utilisés pour modéliser les isothermes. Les différents coefficients déterminés à partir de ces isothermes sont regroupés dans le tableau 33.

D'après les valeurs des coefficients de corrélation on remarque que le meilleur modèle pour décrire l'adsorption du colorant rouge RR 120 sur les argiles en présence de CHT Catalase, est encore le modèle de Langmuir, les deuxièmes meilleurs modèles étant ceux de Freundlich et Halsey, alors que ceux de Dubinin-Radushkevich et Harkins-Jura ne permettent qu'un ajustement faible aux données expérimentales. Cela signifie que, même si le taux d'adsorption est amélioré en présence de CHT Catalase, l'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles est en monocouche. L'énergie d'adsorption moyenne calculée sur la base du modèle Dubinin-Radushkevich est beaucoup plus faible que dans l'expérience sans additifs, indiquant que les forces nécessaires pour la sorption des molécules de colorant RR 120 sur le substrat d'argile en présence d'additif sont beaucoup plus faibles qu'en absence d'additif.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

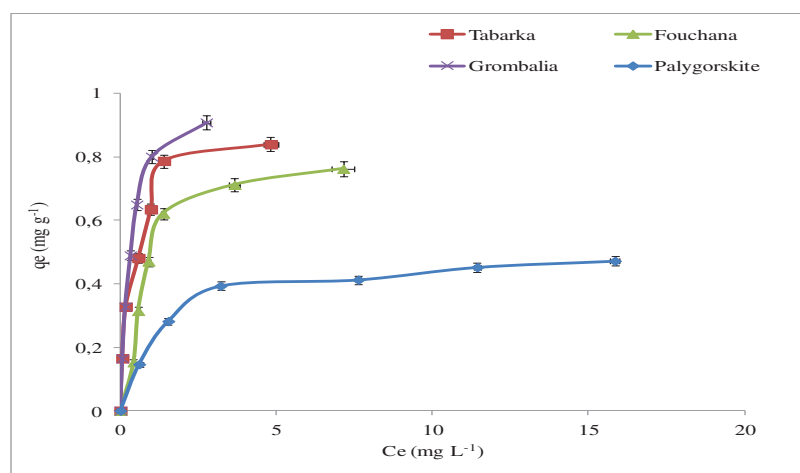


Figure 37 : Isotherme d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la palygorskite en présence de CHT Catalase

Tableau 33 : Paramètres des modèles d'isotherme d'adsorption du colorant RR120 sur les argiles de Grombalia, Tabarka, Fouchana et la Palygorskite en présence de CHT Catalase

Modèles	Fouchana	Tabarka	Grombalia	Palygorskite
Langmuir	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 1,1$ $K \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,026$ $R^2 = 0,99$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 7,4$ $K \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,042$ $R^2 = 0,99$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 12,5$ $K \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,026$ $R^2 = 0,99$	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,6$ $K \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = 0,028$ $R^2 = 0,99$
Freundlich	$n = 1,04$ $K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,59$ $R^2 = 0,99$	$n = 1,08$ $K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,65$ $R^2 = 0,99$	$n = 1,04$ $K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,64$ $R^2 = 0,99$	$n = 1,02$ $K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,46$ $R^2 = 0,97$
Dubinin-Radushkevich	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,8$ $\beta = -5E-05$ $E = 0,01 \text{ KJ mol}^{-1}$ $R^2 = 0,85$	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,95$ $\beta = -5E-05$ $E = 0,01 \text{ KJ mol}^{-1}$ $R^2 = 0,87$	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,97$ $\beta = -5E-05$ $E = 0,01 \text{ KJ mol}^{-1}$ $R^2 = 0,85$	$q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = 0,65$ $\beta = -7E-05$ $E = 0,01 \text{ KJ mol}^{-1}$ $R^2 = 0,81$
Harkins-Jura	$A = 1,6$ $B = 1,4$ $R^2 = 0,82$	$A = 2,3$ $B = 1,3$ $R^2 = 0,83$	$A = 2,3$ $B = 1,4$ $R^2 = 0,83$	$A = 24$ $B = 18,8$ $R^2 = 0,39$
Halsey	$n_H = 1,044$ $K_H = 0,6$ $R^2 = 0,98$	$n_H = 1,07$ $K_H = 0,6$ $R^2 = 0,99$	$n_H = 1,02$ $K_H = 0,6$ $R^2 = 0,99$	$n_H = 0,9$ $K_H = 0,5$ $R^2 = 0,96$

II.2. Expériences d'adsorption des colorants RR120 et DB 291 sur le sable

Une première série d'expériences d'adsorption ont été réalisées en mélangeant 100 mL de solution de chaque colorant (RR 120 et DB 291) de concentration 25 mg L⁻¹, à pH naturel et à température ambiante avec 3 g d'argile (<2 µm), à une vitesse d'agitation constante de 450 rpm. Une autre série d'expériences a été effectuée avec les mêmes solutions de RR 120-sable et DB 291-sable mélangée à laquelle 20 mL de solutions d'additifs ont été ajoutés. Les échantillons ont été prélevés et centrifugés pendant 15 min à 3600 rpm, le surnageant est analysé par spectrophotométrie UV à 535 nm pour le colorant RR 120 et à 575 nm pour le colorant DB 291.

Les résultats de l'étude de l'adsorption de colorant rouge (RR 120) et du colorant bleu (DB 291) sur le sable à température ambiante sont représentés sur les figures 38 et 39. Cet adsorbant montre une faible capacité de décoloration des colorants comparée aux matériaux argileux. Les quantités de colorant adsorbé varient avec la nature de l'additif présent dans la solution d'expérimentation et la nature du colorant. En présence de sel il y a une faible amélioration de la quantité des colorants adsorbés.

On remarque une hiérarchie identique des additifs, dans l'amélioration des taux d'adsorption de chacun des colorants, à ce qui est observé avec les argiles. Comme pour les argiles, on note par exemple, qu'en présence de l'additif Cotoblanc, les taux d'adsorption du colorant DB 291 sont les plus élevés alors que c'est le mélange de tous les additifs qui a cet effet dans l'adsorption du colorant RR 120. CHT Catalase a également un effet similaire dans l'adsorption des colorants sur le quartz, à ce qui est observé de façon générale pour les argiles. Ceci indiquerait que les processus d'adsorption mis en jeu sont similaires pour les adsorbants argileux et la silice. Ces deux types de substrats sont des silicates, avec des charges de surface globalement négatives mais avec une répartition différente du fait des structures différentes. De plus les argiles offrent des sites amphotères en bordure de feuillet contrairement au quartz, ce qui expliquerait l'adsorption réduite sur ce support. L'adsorption aurait lieu sur des sites réactifs de type siloxane du quartz, qui sont aussi prédominants sur les surfaces basales des smectites, et comptent pour 60 % des surfaces chez la kaolinite. L'adsorption aurait lieu via des liaisons hydrogène et les anneaux Si-O de la surface basale.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

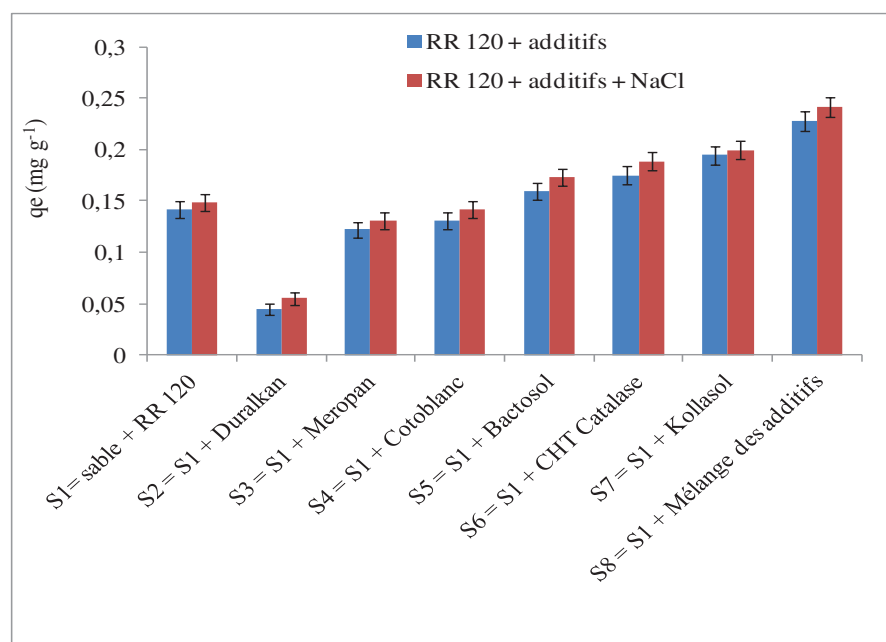


Figure 38 : Effet des additifs sur l'adsorption de RR 120 par le sable

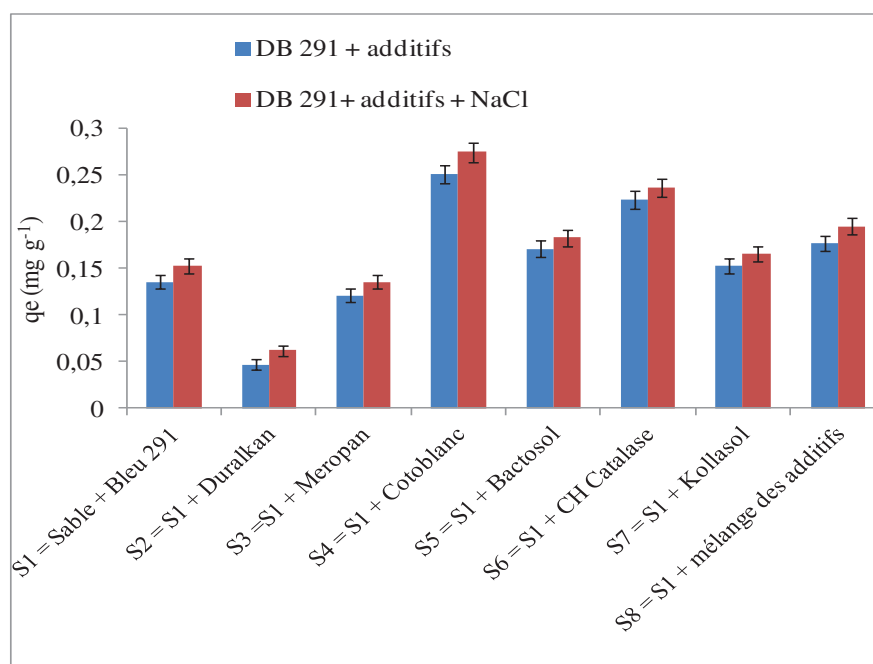


Figure 39 : Effet des additifs sur l'adsorption de DB 291 par le sable

III. Expériences de désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur Les argiles de Fouchana et Tabarka et sur le sable

Des expériences de désorption après adsorption des colorants RR 120 et DB 291 sur l'argile de Fouchana et le sable, ont été faites afin de vérifier la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les expériences de désorption ont été réalisées par immersion de l'adsorbant après adsorption de colorant et additif dans de l'eau déionisée pendant 2 h à température ambiante. Les concentrations de colorant dans la solution du surnageant ont été analysées en utilisant le même appareillage que pour les expériences d'adsorption.

D'après les Figures 40, 41, 42, et 43, on constate que la quantité de colorant désorbé varie avec la nature de l'additif ajouté.

Dans le cas du sable, on note une grande quantité de colorant désorbé dans la plupart des cas (figure 40, 41) (30 à 97 %) ; ceci indique que le colorant est faiblement retenu par le sable. Cependant, la quantité de colorant désorbé varie suivant la nature de colorant. Ceci est particulièrement vrai pour RR 120 associé à l'additif Duralkan où la désorption est presque totale (97%) alors qu'elle est plus faible en présence de CHT Catalase (41 %). En présence de l'additif Duralkan, l'adsorption du colorant DB 291 est faible (18,2 %), mais la désorption l'est aussi (30 %).

D'après les figures 42 et 43, on observe de façon générale que le taux de désorption après adsorption de colorant sur l'argile de Fouchana est plus faible que dans le cas du sable (0,89 à 66%). On note que très peu de colorant est désorbé, lorsque tous les additifs sont associés lors de l'expérience d'adsorption (1,5 à 6 %) : ceci indique que le colorant est très fortement retenu. Cependant, la quantité de colorant désorbé varie suivant la nature de l'additif : en présence de l'additif enzymatique CHT Catalase, la désorption est faible, en revanche le colorant est plus faiblement retenu en présence d'un autre additif enzymatique Bactosol.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

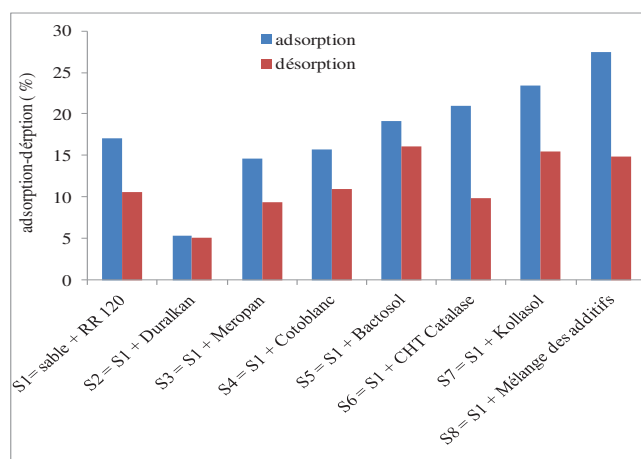


Figure 40 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de RR 120 pour le sable, en fonction des additifs

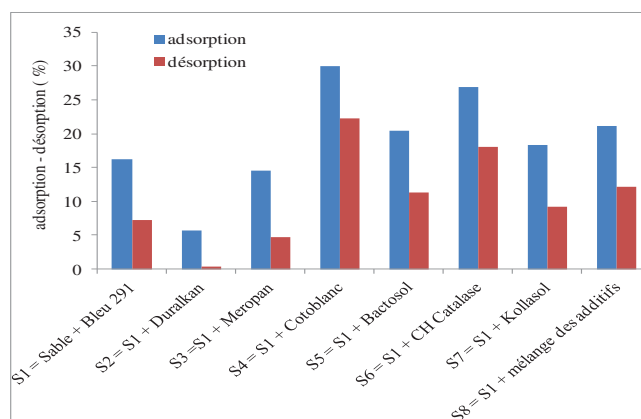


Figure 41 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de DB 291 pour le sable, en fonction des additifs

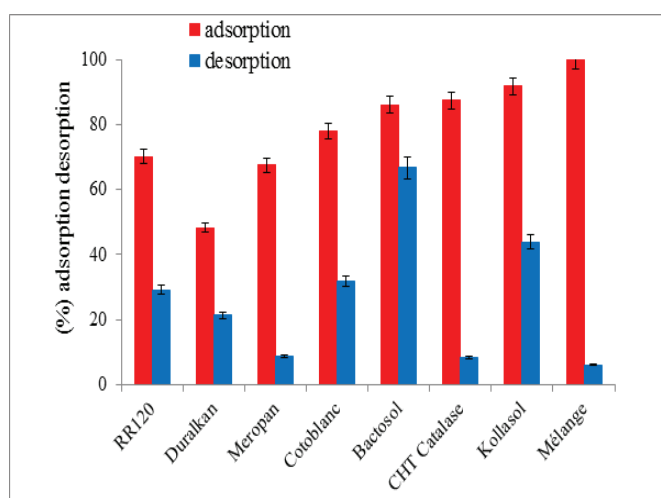


Figure 42 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de RR 120 pour l'argile de Fouchana, en fonction des additifs

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

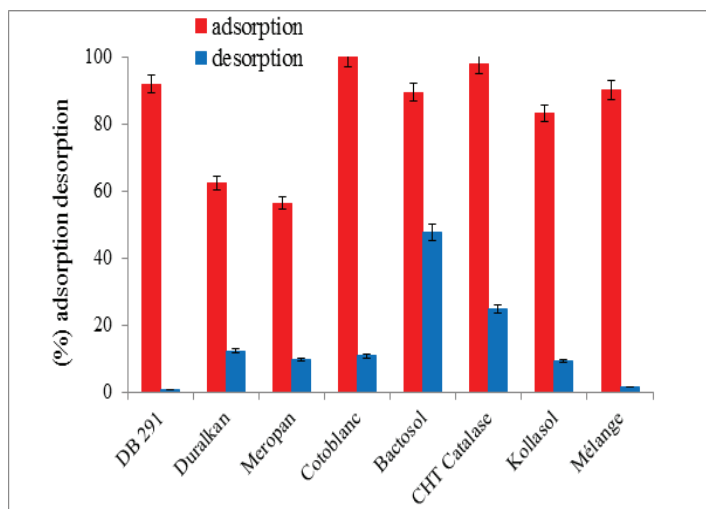


Figure 43 : Pourcentages d'adsorption et de désorption de DB 291 pour l'argile de Fouchana, en fonction des additifs

IV. Analyse moléculaire du surnageant après adsorption du colorant RR 120 sur la kaolinite standard KGa-2

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

Cette technique a été utilisée ici afin d'identifier les molécules présentes dans le surnageant après adsorption du colorant RR120 sur la kaolinite standard KGa-2. En effet, la décoloration indique qu'il y a eu soustraction des molécules organiques de la solution, mais ne garantit pas que ces molécules de colorants gardent toutes leur intégrité au cours du processus d'adsorption. Or, dans le cas où les liaisons au sein de ces molécules seraient brisées, les éléments issus de cette dégradation pourraient présenter un risque pour la santé et l'environnement, plus important que les molécules non dégradées. C'est le constat qui a été fait lors d'expériences de dégradation de colorants azoïques par des bactéries ou des champignons avec des solutions pouvant contenir des composants ou des fragments de molécules susceptibles d'être toxiques, cancérigènes, ou mutagènes à la vie aquatique (Sparado et al., 1992).

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Ces analyses ont été effectuées au sein de L'unité mixte de recherche 1131 « Santé de la Vigne et Qualité du Vin » (SVQV) sur un appareil CPG/MS 5975B Agilent.

Le choix du système argile-colorant pour cette première étude exploratoire a été conditionné par la simplicité du système : un colorant bien caractérisé (Errais, 2011) et une argile homoionique standard.

Les premiers résultats indiquent que la molécule de colorant présente les mêmes ions en solution avant et après adsorption mais avec un rapport différent entre ions di-, tri- et tétra-chargés probablement lié aux variations de pH lors des mesures (diagrammes en annexe 7).

Ceci tend à montrer que le processus d'adsorption dans le système étudié n'a pas d'action de dégradation de la molécule de colorant. Ces études doivent être poursuivies pour vérifier la reproductibilité des mesures et être étendues à d'autres systèmes, notamment en présence d'additifs.

V. Conclusion

Au terme de cette partie nous pouvons dire, que les argiles brutes utilisées sont capables de décolorer de façon plus ou moins efficace selon la nature de l'argile, des solutions contenant les colorants de nature anionique et neutre étudiés. L'argile constituée principalement de smectite adsorbe le colorant neutre de façon plus efficace que les argiles riches en kaolinite, alors que l'inverse est observé avec le colorant anionique. Une force ionique élevée, un faible pH, ainsi que l'addition de certains produits chimiques de teinture, améliore l'adsorption. Sans additifs, l'adsorption est spontanée et réalisable à la température ambiante, bien qu'elle soit plus difficile avec l'augmentation de la température. L'effet des additifs de teinture textile dépend de leur nature, de la nature du colorant et du type d'argile dominante. L'additif Cotoblanco qui est un produit chimique non ionique, a la particularité de favoriser l'adsorption du colorant non-ionique mais pas du colorant anionique. De façon générale les additifs de nature enzymatique augmentent l'adsorption de colorant alors que d'autres ont un effet limitatif. Toutefois, l'adsorption est améliorée dans tous les cas, lorsque tous les additifs sont mélangés. Cela montre que l'effet positif des additifs enzymatiques surmonte l'effet négatif des additifs qui limitent l'adsorption. Le sable n'est pas efficace dans l'adsorption des colorants anionique et neutre étudiés ici, mais le taux d'adsorption est amélioré en présence d'additifs, comme pour les argiles.

Adsorption - désorption des colorants RR 120 et DB 291 sur les différents types d'argiles naturelles, argiles standards et le sable

Les cinétiques d'adsorption des deux colorants sur les différents types d'adsorbants sont de même ordre (pseudo second ordre). Les meilleurs ajustements aux données expérimentales d'isotherme d'adsorption, ont été obtenus en utilisant le modèle de Langmuir, ce qui indique que le colorant adsorbé forme une monocouche sur les surfaces des matériaux utilisées. L'ensemble des données a montré que les argiles non modifiées, peuvent être des adsorbants prometteurs pour dépolluer les effluents de l'industrie de la teinture des textiles contenant des colorants anioniques et divers additifs chimiques.

VI. Publication dans « Journal of Colloid Science and Biotechnology »



Textile Dye Adsorption Onto Raw Clay: Influence of Clay Surface Properties and Dyeing Additives

Abidi Nejib^{1, 2}, Duplay Joëlle^{2, *}, Elmchaouri Abdellah³,
Jada Amame⁴, and Trabelsi-Ayadi Malika¹

¹Laboratoire des Applications de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACREsNE),
Faculté des Sciences de Bizerte, 7021 Zarzouna-Bizerte, Tunisia

²Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (EOST-LHyGeS),
UMR 7517 CNRS – Uds, 1 rue Blessig 67084 Strasbourg Cedex, France

³University Hassan II Mohammedia-Casablanca, Laboratoire de Chimie Physique et de Chimie Bioorganique,
Faculty of Sciences and Techniques Mohammedia, BP 146 28806 Mohammedia, Morocco

⁴Institut de Sciences Des Matériaux De Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS – UHA, 15,
rue Jean Starcky, BP 2488 68057 Mulhouse cedex, France

This work is the first study focused on the effect of additives present in dyeing effluents on the capacity of clays to adsorb dyes. Two raw clays named Fouchana and Tabarka, and two dyes, an anionic and a neutral textile dye (Reactive Red 120 and Disperse Blue 291) were used. Fouchana is a mixture of smectite, kaolinite and illite, and Tabarka is composed of kaolinite and illite. Batch experiments were performed, and different parameters were investigated: pH, initial dye concentration, contact time, temperature and interaction with some additives commonly used in textile industry (enzymes, bleaches, detergents, organic acids, and salts). The results showed that without additives, the clay rich in smectite had higher adsorption capacity for neutral dye molecules (20.3 mg/g) than the kaolinite-rich clay (12.5 mg/g). The adsorption equilibrium is reached after 60 min for Reactive Red 120 dye, and 30 min for Disperse Blue 291. The adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model in all cases. The adsorption isotherms are well described by the model of Langmuir, which suggests that dye molecules formed a monolayer over the homogeneous surface of the clay. Moreover the adsorption process is feasible and spontaneous at ambient temperature, but the temperature increase greatly decreases the adsorption capacity. The additives of enzymatic nature enhanced the adsorption of anionic dye (6.5 mg/g and 8.0 mg/g for Fouchana and Tabarka clays respectively), whereas the non-enzymatic additives enhanced the adsorption of neutral dye (18.6 mg/g and 13.0 mg/g for Fouchana and Tabarka clays respectively). The removal of dye from aqueous solution was enhanced in all cases, by a high ionic strength, a low pH, and low temperature, with an increase in the amount of the adsorbed DB 291 of 1.5 to 5 mg/g for Fouchana and Tabarka, respectively, and of the amount of adsorbed RR120 of 1.5 mg/g for both two clays.

Keywords: Anionic Dye, Neutral Dye, Adsorption, Textile Dyeing Additives, Untreated Clay, Kaolinite, Smectite.

1. INTRODUCTION

Currently, the textiles' industry effluents contain dyes.^{1, 2} These releases are a real danger to humans due to their low biodegradability and persistence in the environment.^{3, 4} The treatment of the dyeing wastewater is based on classic methods which include physico-chemical processes characterized by the addition of flocculating chemical reagents (aluminum chloride, ferric chloride), and biological processes using active sludge under aeration.⁵ These treatments do not eliminate all the dye in water⁶

and provide only a partial degradability of dyes. Other physico-chemical treatments currently used include chlorination, ozonation and reverse osmosis ion-exchange, and electrochemical,⁷ photochemical, or photo-catalytic degradations.⁸ Activated carbon is the most widely used adsorbent due to its high adsorption capacity of organic materials but has a high cost and is difficult to regenerate.⁹ Many alternative low-cost adsorbents have been used such as rice husk,^{10–12} sugarcane bagasse,¹³ fibrous biomass,¹⁴ neem leaf,^{15, 16} apple pomace and wheat straw,¹⁷ reverse micelles,¹⁸ banana peels,¹⁹ papaya seeds,²⁰ orange peels,²¹ saw dust,²² wheat shells, and brans,^{23, 24} and other cost

* Author to whom correspondence should be addressed.

effective adsorbents,^{25–45} and clays.⁴⁶ Due to their layered structure and structural charges, they provide inter-layer space for adsorption of molecules and cations, but the adsorption is limited for anions unless the surface charges are modified. Several studies showed the benefits of using modified clay in wastewater treatment.^{47–49} However, modifying clays with chemicals in order to enhance treatment efficiency, does not help reducing costs, and even generates additional pollution. Thus, the best sustainable approach is to use natural untreated clay. Previous studies pointed out the efficiency of raw clay from Fouchana (Tunisia) to remove color from effluents containing various anionic dyes and additives,⁵⁰ and showed that kaolinite plays a major role in the adsorption of anionic dye.⁵¹ However, there are no studies, to our knowledge, that examined the effect during the adsorption of dyes on clays, of the additives present in the effluent. In particular, do they enhance or hinder the adsorption of dyes onto clay? To provide some answers, we were interested in the study of the adsorption of dyes onto natural clays in the presence of dyeing additives and in conditions encountered in the real dyeing effluents. We used two dyes in different ionic state, and two natural clay materials consisting of different clay species, and with different surface charge characteristics, thus of different adsorption capacities. Several batch experimental parameters were considered: pH, initial dye concentration, the contact time, and the additives used in industry dyer (enzymes, bleaches, detergents, organic acids, salts, etc.). Moreover, the surface characteristics of the Fouchana and Tabarka clays were determined, and their adsorption capacities and kinetics were examined using isotherms of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Halsey and Harkins-Jura. The effect of temperature on the adsorption of dyes was also studied and thermodynamic parameters were determined.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials

Two types of clay adsorbents from the North-East of Tunisia were used in this work: they are called Fouchana clay and Tabarka clay. Their mineralogical composition was determined on the <2 μ m fraction using XRD analysis. The proportions of each species in both clays were estimated by the Reference Intensity Ratio method using the HighScore software. The specific surface area (Ss), and cation exchange capacities (CEC) were measured by the BET⁵² and Metson methods respectively (AFNOR NF X 31–130),⁵³ and the chemical compositions were obtained after borate fusion by ICP-AES (Jobin Yvon JY 124). The Points of Zero Net Proton Charge (PZNPC) were determined from potentiometric titration at different ionic strengths. The electrophoretic mobilities of the clay particles were measured at 20 ± 2 °C by using a Zetaphoremeter as described elsewhere.⁵⁴

The dyes used in this work are the Reactive Red 120 anionic dye (RR 120), and the Disperse Blue 291 neutral dye (DB 291). Their characteristics and chemical structure are given in (Table I).

The purity of RR120 dye was checked in a previous study,⁵¹ by ion-trap mass spectrometry equipped with an electrospray source (Bruker Esquire 3000 plus, Bruker Daltonics, Germany), which indicated also its structure, and its ion form in acidic aqueous solution. The RR120 dye is pure, and in anionic form in acid aqueous solution. The dye is present for a major part as tetravalent anions, at low pH values.

2.2. Methods

2.2.1. XRD Analysis

XRD analysis of clays before adsorption was performed on a Bruker D5000 diffractometer with Cu anticathode at 40 kV voltages and 30 mA current. XRD patterns of oriented samples were collected from 3 to 65 scanning angle, 0.02 s upward step, and a wavelength $\lambda = 1.54056$ Å.

2.2.2. Potentiometric Acid–Base Titration

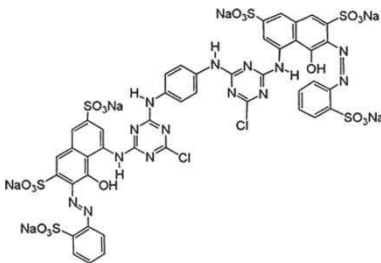
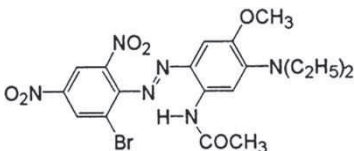
The pH-dependent surface charge of the clays was determined by potentiometric titration under CO₂- free atmosphere, using NaCl as electrolyte to maintain a constant ionic strength of 0.01 or 0.1 M. Prior to the titration, the suspensions containing 4 g clay were vigorously stirred, and bubbled with CO₂- and O₂- free argon (Sigma Oxiclear cartridge) (905 Titrandro Metrohm) for half an hour. The potentiometric titration was performed by means of an automatic titrator system Basic Titrino 794 (Metrohm 2.794.0010) with combined glass electrode (Metrohm 6.0234.500, Long Life) filled with 0.1 M NaCl in water.

The data were acquired with the help of the Tiamo light 1.2 (Metrohm AG Ltd, Herisau, Switzerland) software, with the following characteristics: MET U (monotonous equivalence titration) method, increment 2 L, dosing increments rate 2 mL min, maximum drift signal 1.5 mV/min. To obtain one titration curve in the pH range between 3 and 9, the total consumption of proton/hydroxide by the samples was calculated by the difference between the added amounts of titrants and the final concentration of protons calculated from the equilibrium pH. On the titration curves, pH is represented versus the concentration of added titrant (Ca and Cb for acid and base, respectively), the acid being set positive and the base negative (Ca–Cb). Some trials were duplicated to examine the analytical reproducibility.

2.2.3. Microelectrophoresis

The electrophoretic mobility, U_e , of the clay particles aqueous dispersion was measured by using the Zetaphoremeter II, as described elsewhere.⁵⁴ According to

Table I. Physical properties and molecular structure of reactive red 120 and disperse blue 291.

Dye name	Reactive red-120 (RR120)	Disperse blue 291(DB 291)
Chemical formula	$C_{44}H_{24}N_{14}Na_6O_{20}S_6$	$C_{19}H_{21}Br N_6S_6$
Molecular weight (g/mol)	1338.04	509.31
max (nm)	535	575
Molecular structure		
Class	Double azo	Single azo
CAS	61951-82-4	83929-84-4

this method, an electric field, E (V/ cm), is applied through the clay aqueous dispersion, and images of moving particles are recorded, and their analyses lead to determination of the particle velocity, v (m/ s). Knowing the values of applied electric field, E , and the clay particle velocity, the electrophoretic mobility (U_e), expressed as cm^2/Vs is then calculated according to Eq. (1):

$$U_e (cm^2/Vs) = 10^{-4} v \quad m/s / E (V/cm) \quad (1)$$

The electrophoretic mobility values for the clay aqueous dispersions were measured at ambient temperature, and at least three experiments were achieved for each sample. In each electrophoretic mobility measurement, the cleaned electrophoresis chamber was filled with a dilute clay aqueous dispersion which was then submitted to an electrical field for few seconds. It should be emphasised that no sedimentation was observed during the measurements, even at low pH values, due to the low particle sedimentation rate. The pH of the clay aqueous dispersion was adjusted between 2.5 and 12.5 by adding aliquots of either HCl or NaOH solutions, and measured directly before introducing the sample into the capillary cell. The tension applied in the electrophoretic cell was 100 V.

2.3. Adsorption Experiments

The adsorption of the RR 120 and DB 291 dyes onto the Fouchana and Tabarka clays were investigated as a function of parameters such as, contact time, initial dye concentration, pH, ionic strength, temperature and textile dyeing additives. The amount of dye adsorbed onto clay at equilibrium was calculated from the mass balance equation as follows:

$$q_e = C_0 - C_e \quad (V/m) \quad (2)$$

where C_0 and C_e are the initial and equilibrium liquid phase concentrations of dye solution (mg/L), respectively, q_e is equilibrium dye concentration on adsorbent (mg/g).

(increased tenfold in Figures and Tables), V is the volume of dye solution L , and m is the mass of clay used as adsorbent g . The equilibrium dye concentration on adsorbent was chosen to be expressed in mg/g instead of mg/m^2 because of the different layer structure, and thus basal surface characteristics of the studied clays. Preliminary experiments at a dye concentration of 30 mg/L were carried out to determine the mass of natural clay at which a maximum of dye molecules was removed from solution. Thus, all experiments were conducted with a mass of adsorbent set at 3 g and a volume of dye solution fixed at 100 ml. In binary sorption tests, an equal concentration of 30 mg/L for each solute was used in the mixture of RR 120 and DB 291.

2.3.1. Adsorption Kinetics

The adsorption kinetics of the dyes onto Fouchana and Tabarka clays were investigated using available kinetic models. The rate constants of dye removal from the solution by clays were determined using the following models: the Lagergren pseudo-first-order, the pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion⁵⁵⁻⁵⁹ (see Appendix 1).

The Lagergren's kinetics equation (called pseudo-first-order equation) is the first one describing the adsorption of liquid-solid systems based on solid capacity. The pseudo second-order equation is the most commonly used mathematical expression applied to the kinetics of solid/solution sorption systems.⁵⁶ It is usually able to describe the process over the whole period of adsorption. The Intra particle diffusion can be described by three consecutive steps:

- The transport of adsorbate from the bulk solution to the outer surface of the adsorbent by molecular diffusion.
- The internal diffusion, the transport of adsorbate from the particles surface into interior sites.
- The adsorption of the solute particles from the active sites into the interior surface of the pores.

It gives information about the thickness of boundary layer. The Elovich kinetic model is suitable for sys-

tems with energetically heterogeneous adsorbing surfaces. It gives access to the extent of the surface coverage and activation energy for chemisorptions.^{55 56}

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Clay Characteristics

The Fouchana clay is mainly composed of smectite, kaolinite and illite (Table II), whereas the Tabarka clay contains kaolinite and illite. The smectite and the kaolinite are silicates formed by stacking of structural layers along the c-axis. The smectite and the illite belong to so-called clay structural type 2:1 composed of an octahedral sheet with mainly Al–O octahedrons between two tetrahedral sheets (Si–O tetrahedrons). The kaolinite belongs to the structural type 1:1 which consists of stacked tetrahedral and octahedral sheets (Fig. 1).⁶⁰ There are two types of reactive surfaces on clay minerals' crystals: the basal surfaces (i.e., the interlayer surfaces) and the edge surfaces (i.e., the broken surfaces).^{61 62} The smectite and the illite have siloxane basal surfaces, and kaolinite has both a siloxane surface, and a hydroxyl basal surface. The siloxane interlayer surfaces in the smectite adsorb water molecules and cations, thus the layers of smectite are expandable, and cations are exchangeable.^{63 64} The illite layers are not expandable, and bound tightly by interlayer cations, while kaolinite layers, also bound tightly and not expandable, but without interlayer cations.^{65 66} Thus, cation exchange cannot take place in these regions. However, their hydroxyl basal surfaces can interact with water and organic molecules via H-bonding of the OH groups.^{67 68} On siloxane surfaces, interaction can occur between surface oxygen atoms and molecules through H-bonding. Moreover, Si–O rings may be adsorbing sites for metal cations.

The basal surface charge is considered to be pH-independent,⁶¹ whereas edge surfaces are generally pH-dependent.⁶⁹ Their amphoteric nature allows the

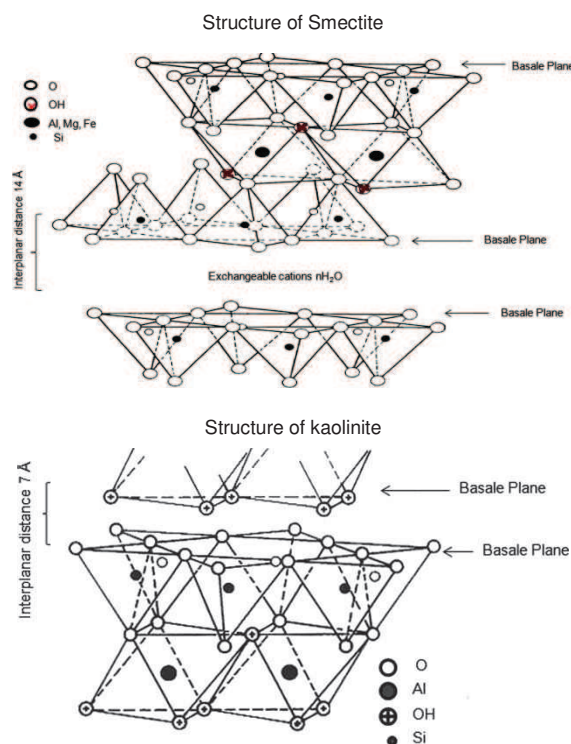


Fig. 1. Schematic structures of smectite and kaolinite clays.

complexion of heavy metal cations and organic molecules, which is pH dependent.⁷⁰

3.2. Additives' Characteristics

The set of additives chosen for this study is a selection of chemicals used in the cotton dyeing procedure in a Tunisian industry (see Appendix 2). They are of different chemical nature, and of different ionic form, and were chosen in order to investigate the dye adsorption in various dye-additive-clay systems. Table III gives the main characteristics of the different additives (chemical name, chemical formula, molecular structure, molar mass, solubility). Their ionic form is cationic for Kollasol^{71 72} and Meropan, and neutral for CHT-Catalase, Bactosol, Coto-blanc and Duralkan. Thus, they are likely to be interacting with the anionic and neutral dyes, or with the negatively charged surfaces of the clay.

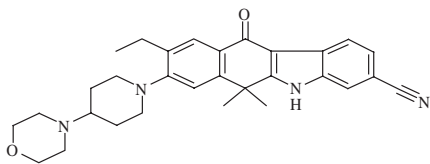
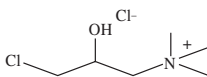
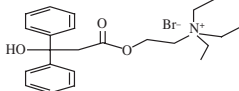
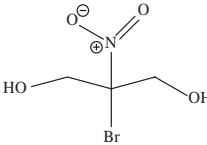
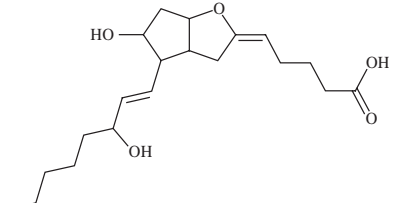
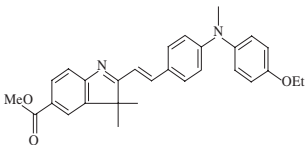
3.3. Kinetics and Effect of Ionic Strength

The kinetics of RR 120 and DB 291 adsorption onto both clays, as well as the effect of ionic strength are illustrated on Figure 2. As can be seen in Figure 2, the Fouchana clay is more efficient in the adsorption of DB 291, whereas Tabarka clay is more efficient for the adsorption of RR120. Indeed, the amount of DB 291 dye adsorbed at equilibrium is higher than that of RR120 dye in the case of Fouchana clay. However, the adsorbed amount of RR 120 dye is

Table II. Physical and chemical characteristics of the Fouchana and Tabarka clays.

Parameter	Unit	Tabarka clay		Fouchana clay	
		<2	m fraction	<2	m fraction
Specific surface	m ² /g	47		80	
CEC	meq/100 g	14.9		41.5	
PZNPC	—	3.7		3.4	
Smectite	%	—		60	
Kaolinite	%	62		30	
Illite	%	38		10	
SiO ₂	% (w)	55.3		52.1	
CaO	% (w)	0.16		1.01	
Na ₂ O	% (w)	0.19		0.02	
Al ₂ O ₃	% (w)	24.2		22.7	
MgO	% (w)	5.4		2.17	
Fe ₂ O ₃	% (w)	1.15		9.15	
K ₂ O	% (w)	1.78		2.46	
TiO ₂	% (w)	—		0.91	

Table III. Physical and chemical characteristics of the textile dyeing additives.

Additives	Chemical name	Chemical formula	Molecular structure	Molecular weight (g/mol)
CHT catalase	9-Ethyl-6,11-dihydro-6,6-dimethyl-8-[4-(4-morpholinyl)-1-piperidinyl]-11-oxo-5H-benzo[b]carbazole-3-carbonitrile CAS Number 86352-20-7	$C_{30}H_{34}N_4O_2$		482.62
Kollasol	3-Chloro-2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride CAS Number 56780-58-6	$C_6H_{15}Cl_2NO$		188.12
Meropan	DPE-ethyl bromide CAS Number 9015-54-7	$C_{23}H_{32}BrNO_3$		449.904
Bactosol	2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol CAS Number 37259-58-8	$C_3H_6BrNO_4$		199.988
Cotoblanc	TRY 200 CAS Number 136626-78-3	$C_{20}H_{32}O_5$		352
Duralkan	3H-Indole-5-carboxylicacid, 2-[2-[4-[(4-ethoxyphenyl)methyl amino]phenyl]ethenyl]-3,3-dimethyl-,methyl ester CAS Number 86352-20-7	$C_{29}H_{30}N_2O_3$		454

higher than that of DB 291, in the case of Tabarka clay. Moreover, equilibrium is reached rapidly when DB 291 is adsorbed (30 min) contrary to RR 120 (60 min), whatever the clay, and the ionic strength.

Generally, the effect of ionic strength depends of the types of adsorbate, of the adsorbent and salt used for ionic strength control as well as of their concentration.^{73 74} In our study increasing amounts of sodium chloride were added to the clay-dye mixture in order to assess the effect of ionic strength (0 M, 0.1 M and 1 M) on dye adsorption. The results show that increasing the ionic strength improves in all cases the adsorbed amount as well as the kinetics in the first stages of contact time between sorbent and solution (Fig. 2). These behaviors depicted in Figure 2 may be explained by the Gouy-Chapman theory. According to this theory dealing with to the electrical double

layer (EDL) at solid-water interface, the EDL thickness should decrease when the ionic strength of the aqueous phase increases. Such EDL thickness decrease will facilitate the closeness and the interaction between the adsorbate molecules and adsorbent particles,⁷⁵ resulting in an increase of the adsorbed dye amount. It should be noted that the electrophoretic mobilities of the aqueous dispersions, both for the Fouchana clay and the Tabarka clay, were found to be negative in the pH range 2–12. Moreover, the Tabarka particles were found to be more negatively charged as compared to the Fouchana particles.

The experimental data were compared with simulated data from kinetic models in order to evaluate the effectiveness of adsorption on clay and the rate constants of dye removal from the solution.^{55–59} The best fits were obtained whatever the clay and the dye, with the pseudo-second

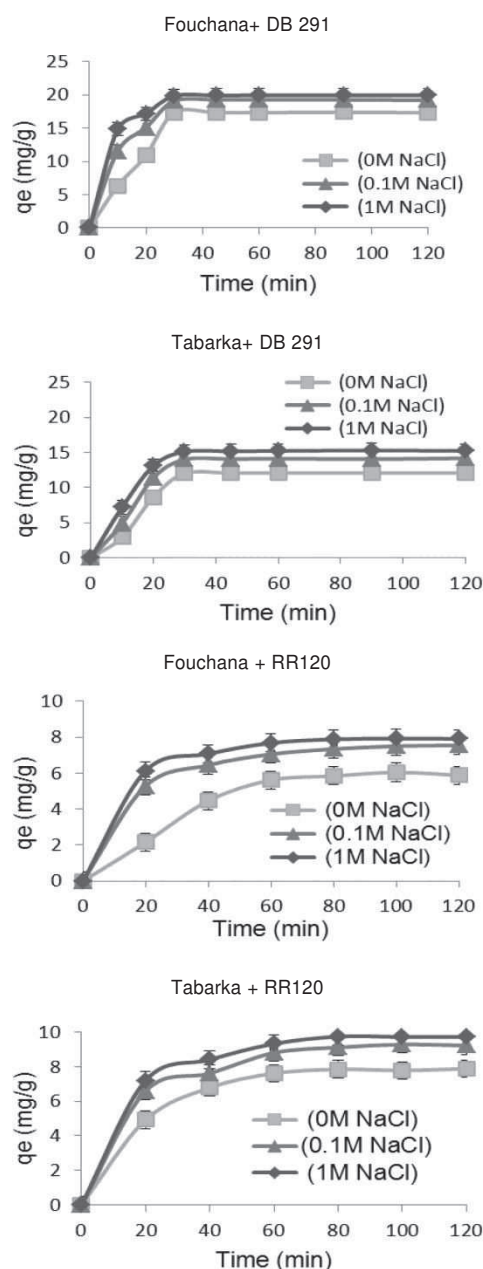


Fig. 2. Kinetics and effect of ionic strength on the adsorption of RR 120 and DB 291 onto the Fouchana and Tabarka clays.

order model, as shown by the high correlation coefficients ($R > 0.95$) related to the linear variation of t/qt with time t (Table IV). In the case of the adsorption of DB 291 onto the Tabarka clay, the intraparticle diffusion kinetic model described also satisfactorily the kinetics of the process. This means that there may be two processes involved in the adsorption of DB 291 in case of kaolinite clay. The amounts of dye adsorbed at equilibrium (q_e) calculated

with the pseudo-second order model were very close to the experimentally obtained values with a slight overestimation in case of Fouchana clay.

3.4. Effect of Solution pH and Clay Surface Charge

The pH of the solution is an important parameter that must be taken into consideration in any adsorption study. The dye adsorption capacities of the Fouchana and Tabarka clays were determined in a pH range of 3 to 12. The results show that pH significantly influences on the retention of dye by the adsorbent; there is a maximum amount of adsorbed dye recorded at pH 3 and an amount decreasing, when pH increases. The effect of pH variation on the adsorption rate is a result of its impact on the charges of the adsorption sites, but also on the ionization-neutralization processes of the dye molecules.⁷⁶ The reactive dye (RR120) is characterized by nitrogen chromophores, combined with different types of reactive groups (both cationic and anionic), such as sulfonate and amine groups. These functional groups can be easily dissociated, and thus allow the dye molecule charge, to be more or less negative depending on the solution pH. The potentiometric titration performed on RR120 dye, indicated that the dye was still in anionic form with 6 sites negatively charged under acidic pH (<4) conditions but also with 2 positive sites,⁵¹ which enables the molecule to be adsorbed on the negative clay sites. At high pH there is a strong competition between dye molecules and abundant OH^- ions, for positively charged sites of the clay edge, which presumably leads to a decrease in the electrostatic attraction between the anionic species and the adsorbent surface. Concerning the DB 291 nonionic dye, pH may also influence the charge of the molecule. Potentiometric titration on Disperse Blue 148, an azo similar dye molecule, has shown the stability of the dye in a large pH range, but with several protonation sites possible in strong acidic condition.⁷⁷ This may be also the case for DB 291, which would explain the higher rate of adsorption observed at low pH.

The surface charge of the Fouchana and Tabarka clay particles, results from isomorphous substitutions in tetrahedral and octahedral sites, and/or from ionisation of hydroxyl surface groups. The results obtained from electrophoretic mobility of clay particles versus pH show that the clay surface charges are negative in the pH range investigated (2.5–12.5). They are mainly attributed to the ionisation of the clay surface hydroxyl groups in the case of kaolinite, and in the case of smectite to the isomorphous substitutions. Further, in the pH range 2.5–12.5, no Isoelectrical Point (IEP) was observed, whereas the electrophoretic mobility magnitude increased from 0.5 to about 4.0 $\text{m}^2/\text{s Vcm}$ for Fouchana and from 1.6 to about 3.5 $\text{m}^2/\text{s Vcm}$ for Tabarka when pH increased from 2.5 to 12.5.

The increase in adsorption rate observed at low pH can be explained by the increase in the number of positive

Table IV. Parameters of the kinetic models of pseudo-first-order, pseudo-second-order, Elovich, and intraparticle diffusion for the adsorption of dyes RR120 and Blue 291 onto the Fouchana and Tabarka clays ($T = 25^\circ\text{C}$).

Dyes	Clays	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order				Elovich			Intraparticle diffusion		
		q _e (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (g/mg min)	K ₂ (mg/g min)	h (mg/g min)	R ²	(mg/g min)	(g/mg)	R ²	C (mg/g)	K _{ip} (mg/gmin ^{1/2})	R ²
DB 291	Tabarka	5.9	0.1	0.76	13.1	0.005	0.85	0.97	0.05	4.1	0.73	4.7	0.8	0.57
	Fouchana	4.3	0.01	0.63	18.8	0.002	0.34	0.98	0.07	5.2	0.78	6.3	1.1	0.62
RR 120	Tabarka	6.0	0.05	0.92	8.9	0.004	0.84	0.99	1.3	1.8	0.89	3.7	0.4	0.79
	Fouchana	4.5	0.03	0.91	7.2	0.006	0.31	0.98	0.3	1.7	0.93	1.7	0.4	0.85

charges on clay particle edges, leading to enhanced adsorption of the anionic dye on these sites. Potentiometric titration results obtained on the Fouchana and Tabarka clays, allowed determining the point of zero net proton charge (PZNPC) on particle edges. Their pH-dependant surface charge becomes positive below the PZNPC and negative above. The PZNPC values were 3.4 and 3.7 for Fouchana and Tabarka clay respectively. Thus, the adsorption of anionic dye onto clay edges is enhanced at pHs below ≈ 4 .

3.5. Effect of Temperature

An increase in temperature causes a decrease in the adsorption capacity of the studied clays that is observed for both dyes, which indicates that the process is exothermic. The decrease in the adsorption capacity with increasing temperature may be explained by a weakening of the adsorptive forces between the active sites of the Fouchana and Tabarka clays and the molecules of dye.

The free energy change during the adsorption process can be calculated using the relation:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0$$

ΔG^0 is the standard free energy change (J/mol), R is the universal ideal gas constant, 8.314 J/mol K.

K and T are the absolute temperature (K) and K is the equilibrium constant given by the distribution coefficient of adsorbate (q_e/C_e) and the Van't Hoff relation:⁷⁸

$$\ln K^0 = S^0/R - H^0/RT \quad (3)$$

The plot of $\ln K$ versus $1/T$ allows determining H^0 and S^0 which are the standard enthalpy and entropy of sorption reaction respectively.

The negative values of ΔG indicate that the adsorption is feasible and spontaneous. These values are however low, and increase with temperature, indicating that the adsorption process is not favored by increasing the temperature (Table V).

3.6. Adsorption Isotherm

The isotherms curves obtained for both dyes are similar, and characterized by a significant increase in the amount of adsorbed dye at low equilibrium concentrations (Fig. 3). The isotherms have an L-type shape according to the classification of Gilles et al.⁷⁹ for the liquid–solid adsorption.

The highest amounts of adsorbed DB 291 are as following: 20.3 mg/g (Fouchana) > 12.5 mg/g (Tabarka). Concerning RR 120, the maximum adsorption capacities are the following: 8.9 mg/g (Tabarka) > 6.8 mg/g (Fouchana) (Fig. 3). DB 291 has greater affinity for Fouchana as compared to Tabarka, whereas the reverse is observed for RR 120. This can be explained by the capacity of the smectite dominant clay in Fouchana, to swell and adsorb polar organic compounds into its interlayer space.^{80, 81} Moreover, the size of the DB 291 molecule, compared to that of RR 120, is much smaller and in addition is neutral but polar. That enables adsorption via a dipole-ion interaction with cations, and via dipole–dipole interactions, or H–bonds with the water molecules in the interlayer space.⁸¹

A similar behavior is observed for vermiculite which is a 2:1 type clay mineral with exchange capacity and ability to swell as the smectite, but in a lower extent. Vermiculite is able to form interlayer complexes with uncharged polar organic molecules. Water in the interlayer space of vermiculites is involved in the binding of polar organic compounds at the surface of the mineral.⁴⁵ The uncharged organic molecules are competing with water around the exchangeable cations, for binding positions. The intercalation process of non-ionic organic polymers in the smectite, was identified as an interaction likely through H-bonding, and/or possible substitution of cations hydration molecules.⁸² However, the high molecular weight polymers, were partially only hosted within the clay interlayer, and also possibly had interacted with external clay surface.

The lower adsorption capacity of Tabarka clay for DB 291, is related to the nature of its main clay type i.e., the kaolinite. The 1:1 clay does not expand, thus, it is

Table V. Standard free energy (ΔG^0), at different temperatures, for adsorption of dyes RR 120 and DB 291 onto the Fouchana and Tabarka clays.

T (K)	ΔG^0 (J/mol)			
	Fouchana + RR 120	Tabarka + RR 120	Fouchana + DB 291	Tabarka + DB 291
293.15	−1124	−644	−3217	−754
303.15	−575	−538	−2046	−279
313.15	−289	−272	−1720	140
323.15	83	−146	−1579	375

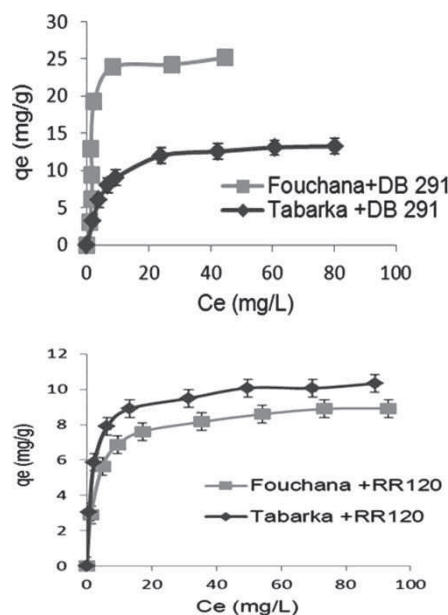


Fig. 3. Adsorption isotherms of dyes RR 120 and DB 291 onto the Fouchana and Tabarka clays.

not able to adsorb ions or molecules in the interlayer space. The kaolinite active sites are mainly situated on the edges where several kinds of charges are simultaneously present due to broken bonds: positive, negative, and non charged polar sites. These polar groups attract water molecules but also polar organic molecules and organic ions, the extent of which is depending on the acidity of the medium. Although the broken bonds surface is the preferable site for the adsorption of polar organic molecules, it represents only $\approx 10\text{--}20\%$ of the total area of clay particles, thus the adsorbed amount of molecules on these sites remains low.

Concerning the higher capacity to adsorb RR120, of Tabarka clay compared to Fouchana clay, it may be related to the surface acidity of kaolinite.⁸¹ The positively charged sites on the OH plane are due to the polarizing power of Al.^{83–84} As mentioned by Zhou and Gunter⁶⁸ and Ma and Eggleton⁶⁹ these basal OH surfaces contribute significantly to the total CEC. There is thus a high potential of anionic dye adsorption on these basal planes, via hydrogen bonds between the anion and the surface acid groups.⁵¹ Moreover, these OH basal planes represent 40% of the total area of a kaolinite particle, which explains the significant amount of RR120 dye adsorbed onto the Tabarka clay.

The experimental data were fitted to the isotherm models of Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Harkins–Jura, and Halsey (Table VI), in order to determine the mechanism occurring during the adsorption process, especially the distribution of dye molecules over the adsorbent surface.⁸⁵ Moreover, correlation coefficients (R^2) and

sum square errors (SSQR) were calculated to analyze the fitting degree of the experimental data with model results.

The Langmuir adsorption isotherm⁸⁶ assumes that the sorption takes place at specific homogeneous sites within the adsorbent. The Freundlich adsorption isotherm is based on the adsorption onto heterogeneous surfaces.⁸⁷ The Dubinin–Radushkevich (D–R) isotherm model⁸⁸ enables to distinguish between physical and chemical adsorption.^{89–90} The Harkins–Jura adsorption isotherm accounts to multilayer adsorption, and can be explained by the existence of a heterogeneous pore distribution.^{91–92} The Halsey adsorption isotherm⁹³ is suitable for multilayer adsorption; a good fitting is encountered in heteroporous solids.⁹⁴

The regression analysis results show that the Langmuir model yielded the best fit with R^2 values, as compared to the other models. Moreover, the equilibrium parameter R_L is an essential characteristic of the Langmuir model which indicates the adsorption nature. The dimensionless constant is obtained from Eq. (4) as follows:

$$R_L = 1 / (1 + bC_0) \quad (4)$$

where C_0 is the highest initial dye concentration (mg/L), and b the Langmuir Constant.

The R_L values indicate the type of the isotherm, ca, be either unfavorable ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), or irreversible ($R_L = 0$).⁹⁵

The R_L values are 0.8 and 0.9 for the adsorption of RR 120 onto Fouchana and Tabarka respectively, and 0.7 and 0.4 for the adsorption of DB 291 onto Fouchana and Tabarka respectively. These values indicate the applicability of the Langmuir isotherm, and that the equilibrium sorption was favorable. Thus, the Langmuir isotherm was able to describe more accurately the adsorption of RR 120 and DB 291 onto the Fouchana and Tabarka clays, than the other models (Table VI). The conformation of the experimental data with Langmuir model results suggests that the Fouchana and Tabarka clay surfaces are homogeneous, and that dye molecules are adsorbed on localized and well defined sorption sites, with independent surface energy, and no interaction between adsorbed molecules.^{96–98} Moreover, the model assumes that intermolecular forces decrease with distance. That would mean that the Fouchana and Tabarka clays adsorb each type of dye molecule (neutral or anionic) always on the same type of adsorption site, and that the dye molecules adsorbed, do not attract other molecules. These sites may be interlayer sites of the smectite in the Fouchana clay when DB 291 is adsorbed, and particle edges when RR 120 is adsorbed. Nevertheless, the adsorption capacity is limited to one monolayer, which may be explained in case of the adsorption of DB 291, by the size of the molecule that induced a molecular crowding in the interlayer space of the smectite, and prevents to insert other molecules. The particles' edges exhibit a limited number of adsorption sites, and the size of RR 120 dye molecule is large, which may explain why there is a monolayer adsorption.

Table VI. Equations of the isotherm models, constants, correlation coefficients (R^2), and the sum square errors (SSQR) for the adsorption without additives, of dyes RR 120 and DB 291, onto the Fouchana and Tabarka clays.

Models	Equation	Fouchana + RR 120	Tabarka + RR 120	Fouchana + DB 291	Tabarka + DB 291
Langmuir	$\frac{Q_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	qm (mg/g) = 54.6 K_L (mg/L) = 0.005 $R^2 = 0.99$ SSQR = 0.12	qm (mg/g) = 123.5 K_L (mg/L) = 0.003 $R^2 = 0.99$ SSQR = 0.09	qm (mg/g) = 71.9 K_L (mg/L) = 0.005 $R^2 = 0.99$ SSQR = 0.4	qm (mg/g) = 22.1 K_L (mg/L) = 0.02 $R^2 = 0.99$ SSQR = 0.3
Freundlich	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$n_F = 1.0$ K_F (mg/g) = 0.6 $R^2 = 0.95$ SSQR = 0.1	$n_F = 1.1$ K_F (mg/g) = 0.7 $R^2 = 0.98$ SSQR = 0.1	$n_F = 1.2$ K_F (mg/g) = 0.8 $R^2 = 0.96$ SSQR = 0.4	$n_F = 1.8$ K_F (mg/g) = 1.0 $R^2 = 0.93$ SSQR = 0.3
Dubinin -Radushkevich	$q_e = q_m \exp - \frac{1}{2} RT \ln 1 + 1/C_e$	qm (mg/g) = 2.3 $E = -2E - 05$ $R^2 = 0.91$ $E = 0.158$ kJ/mol SSQR = 0.1	qm (mg/g) = 2.4 $E = -2E - 05$ $R^2 = 0.89$ $E = 0.158$ kJ/mol SSQR = 0.1	qm (mg/g) = 3.4 $E = -8E - 05$ $R^2 = 0.79$ $E = 0.079$ kJ/mol SSQR = 0.5	qm (mg/g) = 3.0 $E = -6E - 05$ $R^2 = 0.87$ $E = 0.091$ kJ/mol SSQR = 0.3
Harkins-Jura	$\frac{1}{q_e} = \frac{A}{B} - \frac{1}{A} \times \ln C_e$	$A = 1.5$ $B = 1.4$ $R^2 = 0.79$ SSQR = 0.4	$A = -2.2$ $B = -1.4$ $R^2 = 0.81$ SSQR = 0.4	$A = -13.8$ $B = -1.9$ $R^2 = 0.7$ SSQR = 0.4	$A = -14.2$ $B = -1.9$ $R^2 = 0.69$ SSQR = 0.4
Halsey	$q_e = \frac{K_H}{C_e}^{1/n_H}$	$n_H = 1.2$ $K_H = 0.5$ $R^2 = 0.95$ SSQR = 0.1	$n_H = 1.1$ $K_H = 0.6$ $R^2 = 0.98$ SSQR = 0.04	$n_H = 1.3$ $K_H = 0.7$ $R^2 = 0.96$ SSQR = 0.2	$n_H = 1.8$ $K_H = 1.0$ $R^2 = 0.94$ SSQR = 0.1

3.7. Effect of Additives On RR 120 and DB 291

Adsorption Onto Fouchana and Tabarka Clays

The adsorption capacities of clays for dyes were investigated in presence of additives used in dyeing industry, and with different ionic strength and pH conditions. The results show that the amount of adsorbed dye varies depending (1) on the nature of the additive, and (2) of the dye (Figs. (4) and (8)). All additives mixed together (S8 on Fig. 4) allow a greater adsorption of dye than with the clay alone, in the case of adsorption of RR120 onto Fouchana and Tabarka. The highest amount of adsorbed dye DB 291, is observed when the Cotoblanc sequestering agent, is added (S4 on Fig. 5), whereas it has a negative effect in case of RR 120, and induces a decrease in adsorbed amount. The enzymatic nature of the additives, relative to the interaction with clay alone (S5, 6, and 7 on Figs. (4) and (5)), improves the adsorption of RR120 and DB 291. Other additives (Meropan and Duralkan) have a limiting effect. During experiments it was however observed that discoloration is not always effective even if the amount of adsorbed dye is significant. For example, the cationic agent Kollasol (S7), and the sequestering agent Cotoblanc (S4) have a similar effect of color removal but differ in the amount of adsorbed dye. Color changes are also observed when the cationic acid detergent Meropan (S3) is added. In all cases, the addition of salt promotes discoloration. This is mainly due to the narrowing of the diffuse double layer with ionic strength which facilitates the interaction between adsorbate molecules and adsorbent

particles,⁷⁵ and therefore enhances adsorption. The amount of adsorbed dye increases also in acidic conditions, due to the increase of the number of hydrogen ions $[H^+]$ in the system, thereby inducing protonation of particle edges, and thus the increase of the number of positively charged active sites on the adsorbent surface.

No known study to date, has examined the effect of additives on the adsorption of dye onto clay. Only few studies have been devoted to the interactions between the enzyme Catalase and clays, and even less about the interaction between Catalase and an azo dye. Cengiz et al.⁹⁹ evidenced remarkable adsorption capacities for Catalase, of the bentonite and the sepiolite. They assume that sorption takes place on neutral sites, and that neutral complexes are formed through sorption of the organic cation on negative sites. Demirbas et al.¹⁰⁰ studied adsorption of Catalase on kaolinite, and evidenced the adsorption increase by increasing temperature, as well as the change after adsorption in the zeta potential of the solid particles for kaolinite at approximately pH 5.8. Yang et al.¹⁰¹ studied the interaction between Catalase and Chrysoidine which is an industrial azo dye. Authors showed that Catalase exhibits two sets of binding sites for Chrysoidine. Electrostatic forces play a key role in the binding on the first sites, whereas binding on the second sites seems to be driven primarily by hydrogen bonding, and van der Waals interactions. Moreover, there is a stronger binding for the first sites, than the second ones. In case of RR120 dye, positive charges in CHT Catalase molecules created by moving

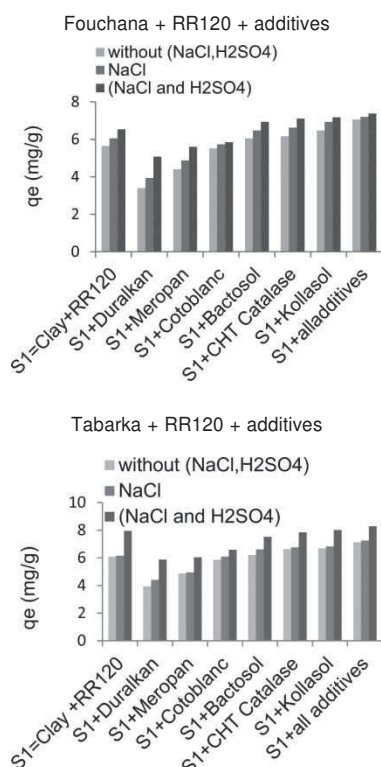


Fig. 4. Effect of the dyeing additives, of ionic strength, and pH, on the amount of RR 120 dye adsorbed onto the Fouchana and Tabarka clays at ambient temperature.

of the nitrogen electron pair (intramolecular conjugation) may allow the electrostatic attraction with the RR 120 molecule, via, (SO₃⁻) groups. Thus, the improvement of dye adsorption onto clay in presence of Catalase may be explained by a good trapping of the dye by CHT Catalase in solution. The adsorption of the dye-enzyme system on clay may then be allowed by the strong affinity between clay surfaces and CHT Catalase, as was evidenced by the studies of Cengiz et al.⁹⁹ and Demirbas et al.¹⁰⁰

To our knowledge, no study was devoted to interactions between other additives and clays or dyes. Meropan, which the molecule is cationic and has a low size, had a significant limiting effect on dye adsorption. We can assume that the interactions between clays and Meropan molecules are made by ionic exchange, either on mineral edges surfaces, or in interlayer spaces. However, given the negative charge of RR120 dye, and the positive charge of Meropan molecules, it is highly likely that the latter are fixed to the negative sites, neutralizing partially the molecules of RR120 in solution. In their study on the effect in solution of cationic surfactant on Solophenyl red 3BL, Hasanzadeh et al.¹⁰² have evidenced that, by increasing the surfactant concentration, dye molecules tend to distribute into micelles. Assuming that Meropan has a similar effect on RR120 dye, it is clear that adsorption on clay would

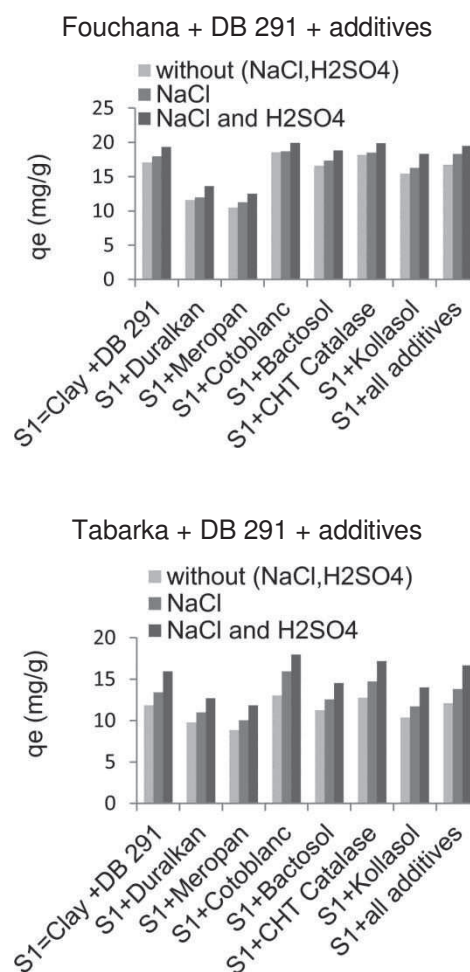


Fig. 5. Effect of the dyeing additives, of ionic strength and pH, on the amount of DB 291 dye adsorbed onto the Fouchana and Tabarka clays at ambient temperature.

be very difficult, especially in interlayer spaces but also on edges. That may explain the reduced adsorption of RR120 dye on clay, when Meropan is added. In the case of DB 291, it is assumed that the Meropan cationic molecules are easily adsorbed on clays owing to their negative permanent charge, but probably have weak interactions with the dye in solution. Therefore there may be a competition for active sites between the two molecules in favor of the Meropan molecules, contrary to Cotoblanc which helps DB 291 dye's adsorption onto clay. Cotoblanc and the DB 291 dye both carry mobile hydrogen on their heteroatoms. Thus interaction can be through hydrogen bonds, but not by chemical bonds. The associated molecules may then be adsorbed on clay surfaces as for Catalase.

The total amount of dye adsorbed onto clays when both dyes RR120 and DB 291 are mixed, is shown in Figure 6. It is to notice that the residual solution always remains slightly colored in pink, indicating that the red dye remains

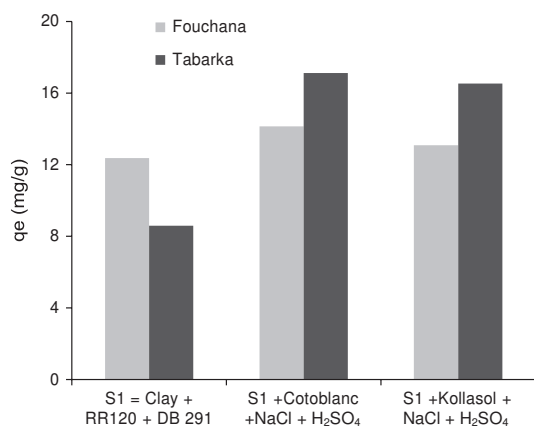


Fig. 6. Effect of the dyeing additives Cotoblanc and Kollasol at high ionic strength (NaCl 1 M) and low pH (5.5 to 6.5), on the amount of mixed dyes (RR 120 and DB 291) adsorbed onto the Fouchana and Tabarka clays at ambient temperature.

in solution. Thus, although it was impossible to estimate the share of each dye adsorbed, it is likely that the red dye RR 120 was adsorbed less efficiently compared to the blue dye. Both additives enhance the adsorption of the mixed dyes, especially onto Tabarka clay. It is also noticeable that the adsorption of the mixed dyes without additives is more efficient on the Fouchana clay. As for the single DB 291 dye system, the additive Cotoblanc has a greater effect than Kollasol when the dyes are mixed. This may be explained by the association of the anionic RR 120 dye with the neutral DB 291 dye that has, as suggested above, a great affinity with Cotoblanc, itself having a strong affinity with kaolinite, probably with the hydroxyl surfaces. The Kollasol shows the same tendency, but in a lower extent. Thus, the association of the two dyes, in this case a neutral and an anionic dye, is not a handicap for the adsorption in presence of additives. However, further experiments are needed to estimate the adsorbed mass of each of the dyes, and to better understand the mechanisms involved.

4. CONCLUSION

This work is the first study on the effect of additives from the dyeing industry on the adsorption of anionic and neutral dyes onto clays. It is shown that untreated clay alone is able to remove color from solution. The clay containing mainly the smectite removes the neutral dye more efficiently than the kaolinite rich clay, whereas the reverse is observed with anionic dye. A high ionic strength, a low pH, as well as addition of certain dyeing chemicals, enhances adsorption. Without additives, adsorption is spontaneous and feasible at room temperature, while more difficult with temperature increase. The effect of textile dyeing additives depends on their nature, the nature of the dye and the dominant clay type. The adsorption process is in any case facilitated by chemicals of enzymatic nature

while cationic chemicals have a hampering effect. Cotoblanc which is a non-ionic chemical has the particularity to promote the adsorption of the non-ionic dye but not of the anionic dye. However, adsorption is enhanced in any case, when all additives are mixed. This shows that the positive effect of enzymatic additives overcomes the negative effect of cationic additives. These results suggest that untreated clays could help clean up the dyers' effluents without need to pre-treatment, which would contribute to a more sustainable process, when combining a final use of the clay in the manufacture of bricks.

NOMENCLATURE OF SYMBOLS

- q_e : Amount adsorbed at equilibrium (mg/g)
- C_e : Equilibrium concentration (mg/L),
- q_m : Adsorption capacity (mg/g)
- E : Constant related to the adsorption energy (mol^2/J^2)
- K_D : Dubinin–Radushkevich isotherm constant
- E : Mean free energy (J/mol)
- R : Gas constant (J/mol K)
- K_L : Langmuir constant (L/mg)
- K_F : Freundlich constant (L/g)
- n_F : Freundlich constant
- SSQR: Sum square errors
- K_H : Halsey constant (L/g)
- n_H : Halsey constant
- A : Harkins–Jura constant
- B : Harkins–Jura constant.

APPENDIX 1: KINETICS EQUATIONS

Lagergren Pseudo-First-Order

$$\ln q_e - q_e = \ln q_e - K_1 t$$

where K_1 is the equilibrium rate constant of pseudo first-order adsorption (1/min), q_e and q_t are the amounts of dyes adsorbed at equilibrium and at time t (mg/g).

Pseudo Second-Order Linear Form

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

where K_2 is the rate constant of adsorption, q_e is the amount of dye adsorbed at equilibrium (mol/g) and q_t is the amount of dye adsorbed at time t (mol/g).

The adsorption capacity at equilibrium (q_e) and the second-order rate constant K_2 (g/mol min) can be experimentally determined from the slope and the intercept of the plot of t/q_t versus t respectively, if the initial adsorption rate is:

$$h = K_2 q_e^2$$

Intra Particle Diffusion

$$q_t = K_{ip} t^{1/2} + C$$

where K_p represents intra particle diffusion rate constant ($\text{mg/g min}^{1/2}$) and C is a constant (mg/g). The plot of q_t versus $t^{1/2}$ yields a straight line passing through the origin in case of intraparticle diffusion.

Elovich Linear Form

$$q_t = \frac{1}{\ln} + \frac{1}{\ln t}$$

where $\frac{1}{\ln}$ (mg/g min) is the initial adsorption rate constant and the parameter $\frac{1}{\ln t}$ (g/mg) is related to the extent of the surface coverage and activation energy for chemisorptions. The values of $\frac{1}{\ln}$ and $\frac{1}{\ln t}$ can be calculated from the plot of q_t against $1/\ln t$.

APPENDIX 2: ADDITIVES FROM THE TEXTILE DYEING INDUSTRY

CHT Catalase is an enzymatic auxiliary for destroying residual peroxide after textile bleaching. The Kollasol is a hydrophilic silicone surface-active substance mixed with higher alcohols: it acts as a de-aerator, and a penetration accelerator. It is used to cationize the cellulose before dyeing with anionic dyes.^{71 72} The Meropan DPE is a polycarboxylic acid with modified phosphonates. It has a role of protective colloid, sequestering the hardening agents, during prewashing, and the dyeing of cellulose or mixed fibers. Cotoblan sel 200 is a mixture of sequestering agent and of polymers with affinity to dyes: it removes the unfixed reactive dye on cellulose substrates. Bactosol CA LIQ C (Bactosol CA Liquid) is a bacterial enzyme for cellulosic textile, used in acidic conditions. It improves surface appearance, and helps in achieving a stonewashed effect with less stones. Duralkan FSR is a nitrogenated polycondensate, composed of formaldehyde and of metal free. It is a fixing agent which improves the wet fastness during direct and reactive dyeing.

Acknowledgments: This work was done in the frame of the PHC UTIQUE French-Tunisian project (12G21002) with the support from the French Ministries of Foreign Affairs (MAE) and Education and Research (MESR), and the Tunisian Minister of Higher Education and Scientific Research. The authors gratefully acknowledge the four anonymous reviewers for their constructive reviews. The authors thank also the CITET (Tunisia) for their analytical contribution, and F. Huber, A. Aubert, and J. L. Cézar from the mineralogy laboratory of the LHYGES.

References and Notes

1. H. Zollinger, *Color Chemistry e Synthesis*, VCH Publishers, New York (1987).
2. A. Reife, *Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York (1993).
3. K. Kadriavelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, and S. Pattabhi, *Bioresour. Technol.* 87, 129 (2003).

4. A. K. Jain, V. K. Gupta A. Bhatnagar, and Suhas, *J. Hazard. Mater.* B101, 31 (2003).
5. F. Edelin, Edition Cebedoc, Liège (1998).
6. L. El Kebir, M. S. Ouali, S. El Maleh, and L'eau, *l'industrie, les nuisances* 60, 214 (1998).
7. A. Mittal, R. Jain, J. Mittal, S. Varshney, and S. Sikarwar, *International Journal of Environment and Pollution* 43, 308 (2010).
8. V. K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T. A. Saleh, A. Nayak, S. Agarwal, and S. Sikarwar, *Mater. Sci. Eng., C* 32, 12 (2012).
9. R. S. Juang, F. C. Wu, and R. L. Tseng, *Environ. Technol.* 18, 525 (1997).
10. K. S. Low and C. K. Lee, *Bioresour. Technol.* 61, 121 (1997).
11. M. Ahmaruzzaman and V. K. Gupta, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 135 (2011).
12. Y. Cheng, M. Lu, J. Li, X. Su, S. Pan, C. Jiao, and M. Feng, *J. Colloid Interface Sci.* 369, 388 (2011).
13. A. G. L. Abdullah, M. A. M. Salleh, M. K. S. Mazlina, M. J. M. M. Noor, M. R. Osman, R. Wagiran, and S. Sobri, *International Journal of Engineering and Technology* 1, 8 (2005).
14. M. C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen, *International Journal of Environmental Science and Technology* 4, 433 (2007).
15. K. G. Bhattacharyya and A. Sarma, *Dyes and Pigments* 57, 211 (2003).
16. A. P. S. Immich, A. A. Ulson de Souza, and S. M. de A. G. Ulson de Souza, *J. Hazard. Mater.* 164, 1580 (2009).
17. T. Robinson, B. Chandran, and P. Nigam, *Water Res.* 36, 2824 (2002).
18. P. Pandit and S. Basu, *Environ. Sci. Technol.* 38, 2435 (2004).
19. M. Achak, A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi, and L. Mandi, *J. Hazard. Mater.* 166, 117 (2009).
20. B. H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 162, 939 (2009).
21. M. Arami, N. Y. Limace, N. M. Mahmoodi, and N. S. Tabrizi, *J. Colloid Interface Sci.* 288, 371 (2005).
22. F. A. Batzias and D. K. Sidiras, *Bioresour. Technol.* 98, 1208 (2007).
23. Y. Bulut, N. Gozubenli, and H. Aydın, *J. Hazard. Mater.* 144, 300 (2007).
24. F. Cicek, D. Ozer, A. Ozer, and A. Ozer, *J. Hazard. Mater.* 146, 408 (2007).
25. A. Mittal, V. K. Gupta, A. Malviya, and J. Mittal, *J. Hazard. Mater.* 151, 821 (2008).
26. V. K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, and J. Mittal, *J. Colloid Interface Sci.* 319, 30 (2008).
27. V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, and S. Suhas *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 39, 83 (2009).
28. V. K. Gupta and S. Suhas, *Journal of Environmental Management* 90, 2313 (2009).
29. V. K. Gupta, Alok Mittal, Arti Malviya, and Jyoti Mittal *J. Colloid Interface Sci.* 340, 8 (2009).
30. V. K. Gupta, A. Mittal, D. Kaur, A. Malviya, and J. Mittal, *J. Colloid Interface Sci.* 337, 345 (2009).
31. V. K. Gupta, A. Mittal, A. Malviya, and J. Mittal, *J. Colloid Interface Sci.* 355, 24 (2009).
32. V. K. Gupta, A. Mittal, L. Kurup, and J. Mittal, *J. Colloid Interface Sci.* 304, 52 (2006).
33. V. K. Gupta, S. K. Srivastava, and R. Tyagi, *Water Res.* 34, 1543 (2000).
34. V. K. Gupta and I. Ali, *Water Res.* 35, 33 (2001).
35. V. K. Gupta and S. Sharma, *Environ. Sci. Technol.* 36, 3612 (2002).
36. A. K. Jain, V. K. Gupta, A. Bhatnagar, and S. Suhas, *J. Hazard. Mater.* 101, 31 (2003).
37. V. K. Gupta, I. Ali, and V. K. Saini, *Environ. Sci. Technol.* 38, 4012 (2004).
38. V. K. Gupta, A. Rastogi, M. K. Dwivedi, and D. Mohan, *Sep. Purif. Technol.* 32, 2883 (1997).

39. V. K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, and K. T. Park, *Environmentalist* 19, 129 (1999).
40. V. K. Gupta, I. Ali, and V. K. Saini, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 3655 (2005).
41. V. K. Gupta, I. Ali, Suhas, and V. K. Saini, *J. Colloid Interface Sci.* 299, 556 (2006).
42. I. Ali and V. K. Gupta, *Nat. Protoc.* 1, 2661 (2007).
43. V. K. Gupta, I. Ali, and V. K. Saini, *Water Res.* 41, 3317 (2007).
44. V. K. Gupta and I. Ali, *Environ. Sci. Technol.* 42, 66 (2008).
45. V. K. Gupta, C. K. Jain, I. Ali, S. Chandra, and S. Agarwal, *Water Res.* 36, 2483 (2002).
46. K. Bergmann and C. T. O'Konski, *J. Phys. Chem.* 67, 2169 (1963).
47. J. M. Gatica, D. M. Gomez, S. Harti, and H. Vidal, *Appl. Surf. Sci.* 277, 242 (2013).
48. A. P. DíazGómez-Treviño, V. Martínez-Miranda, and M. Solache-Ríos, *Appl. Clay Sci.* 80, 219 (2013).
49. A. Gil, Y. Elmouzdahir, A. Elmchaouri, M. A. Vicente, and S. A. Korili, *Desalination and Water Treatment* 51, 2881 (2013).
50. E. Errais, J. Duplay, and F. Darragi, *Environ. Technol.* 31, 373 (2010).
51. E. Errais, J. Duplay, M. Elhabiri, M. Khodja, R. Ocampo, R. Baltenweck-Guyot, and F. Darragi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 403, 69 (2012).
52. AFNOR, NF X 31-130 soil quality, Chemical methods, Determination of Cation Exchange Capacity (CEC) and Cation Extraction, AFNOR, Paris (1999).
53. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
54. A. Jada and S. Erlenmeyer, *Journal of Colloid Science and Biotechnology* 129, 1 (2012).
55. S. Lagergren, *Journal of Handl Band* 24, 1 (1898).
56. Y. S. Ho and G. McKay, *Chem. Eng. J.* 70, 115 (1998).
57. R. Gundogan, B. Acemioglu, and M. H. Alma, *Journal of Colloid Science* 269, 303 (2004).
58. D. Yue, Y. Jing, J. Ma, C. Xia, X. Y. and Y. Jia, *Desalination* 267, 9 (2011).
59. S. J. Elovich, *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, edited by J. H. Schulman, Academic Press, Inc., New York (1959), Vol. 11, p. 253.
60. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 2nd edn., McGraw-Hill, New York (1968), p. 596.
61. R. A. Schoonheydt and C. T. Johnston, Surface and interface chemistry of clay minerals, Handbook of Clay Science, edited by F. Bergaya, B. G. K. Theng, and G. Lagaly, Elsevier, Amsterdam (2006), p. 87.
62. X. Liu, X. Lu, M. Sprk, J. Cheng, E. J. Meijer, and R. Wang, *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 180 (2013).
63. S. Caillère, S. Hénin, and M. Rautureau, *Minéralogie des argiles: Structure et propriétés physico chimiques Tome II*, Edition Masson, Paris (1982).
64. A. Bouchet, A. Meunier, and P. Sardini, *Minéraux argileux*, Edition Eyrolles (2000).
65. R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, Second edn., Mc Graw-Hill, New York (1968).
66. G. Besson, A. Decarreau, A. Manceau J. Sanz, and H. Suquet, *Société française de minéralogie et de cristallographie*, Paris (1990).
67. D. Tunega, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, and H. Lischka, *Langmuir* 18, 139 (2002).
68. Z. Zhou and W. D. Gunter, *Clays Clay Miner.* 40, 365 (1992).
69. C. Ma and R. A. Eggleton, *Clays and Clay Min.* 47, 174 (1999).
70. G. Lagaly, *Colloid clay science*, Handbook of Clay Science, edited by F. Bergaya, B. G. K. Theng, and G. Lagaly, Elsevier, Amsterdam (2006), p. 141.
71. M. Kumar, S. K. Chinta, and D. Kumar, *International Journal of Fiber and Textile Research* Available online at <http://www.urpjournals.com> (2013).
72. M. M. Kamel, El M. M. Zawahry, N. S. E. Ahmed, and F. Abdelghaffar, *Industrial Crops and Products* 34, 1410 (2011).
73. C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, and J. M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319 (2003).
74. R. Mathew and S. U. Khan, *J. Agric. Food. Chem.* 44, 3996 (1996).
75. M. A. Rashid, D. E. Buckley, and K. R. Robertson, *Geoderma* 8, 11 (1992).
76. M. C. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen, *Journal of Chemical and Engineering* 84, 495 (2006b).
77. H.-F. Qian, Y.-G. Wang, X.-C. Chen, W.-G. Ruan, and W. Huang, *Dyes and Pigments* 99, 489 (2013).
78. M. K. Purkait, D. S. Gusain, S. D. Gupta, and S. De, *Sep. Sci. Technol.* 39, 2419 (2004).
79. C. H. Gilles, T. H. Mac Ewan, S. N. Nakhwa, and D. J. Smith, *Journal of Chemical Society* 10, 3973 (1960).
80. B. K. G. Theng, *Chemistry of clay-organic reactions*, London, Adam Hilger (1974).
81. S. Yariv and H. Cross (Eds.), *Organo-Clay Complexes and Interactions*, Marcel Dekker Inc., New York (2002), Vol. 39, p. 688.
82. E. Finocchio, I. Baccini, C. Cristiani, G. Dotelli, P. G. Stampino, and L. Zampori, *J. Phys. Chem. A* 115, 7484 (2011).
83. V. Gupta and J. D. Miller, *J. Colloid Interface Sci.* 344, 362 (2010).
84. S. Yariv and K. H. Michaelian, *Schriften Angew. Geowiss.* 1, 181 (1997).
85. M. Vera, M. Liljana, M. Minceva, and B. Donco, *Bulletin of the Chemical and Technology of Macedonia* 22, 143 (2008).
86. I. Langmuir, *JACS* 38, 2221 (1916).
87. H. M. F. Freundlich, *J. Phys. Chem.* 57, 385 (1906).
88. M. M. Dubinin and L. V. Radushkevich, *Proceedings of the USSR Academy of Sciences* 55, 331 (1947).
89. A. Dabrowski, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 135 (2001).
90. K. Y. Foo and B. H. Hameed, *Chemical Engineering Journal* 156, 2 (2010).
91. W. D. Harkins and E. J. Jura, *J. Chem. Phys.* 12, 112 (1944).
92. W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surface Films*. Reinhold, New York (1952).
93. G. Halsey, *Journal of Chemical Physics* 16, 931 (1948).
94. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley, New York (1978).
95. K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, and T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212 (1966).
96. S. L. Y. Ling, C. Y. Yee, and H. S. Eng, *Journal of Applied Sciences* 11, 1445 (2011).
97. G. Crini, C. Robert, F. Crimbert, B. Martel, O. Adam, and T. De Giorgi, *J. Hazard. Mater.* 153, 96 (2007).
98. U. Ilhan and G. Fuat, *J. Colloid Interface Sci.* 247, 398 (2004).
99. S. Cengiz, L. Çavaş, and K. Yurdakoç, *Appl. Clay Sci.* 65, 114 (2012).
100. Ö. Demirbas, M. Alkan, and A. Demirbas, *Microporous Mesoporous Mater.* 172, 151 (2013).
101. B. Yang, F. Hao, J. Li, D. Chen, and R. Liu, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 128, 35 (2013).
102. A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani, and M. H. Habibi, *Spectrochim. Acta, Part A* 64, 464 (2006).

Received: 3 June 2014. Accepted: 12 June 2014.

Chapitre IX : Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

Dans ce chapitre il s'agit de donner des hypothèses de processus mis en jeu lors des interactions entre les argiles de type smectite et kaolinite, le colorant rouge RR 120 et les additifs associés au colorant. Cette étude des interactions se base sur la confrontation des différents résultats des expériences d'adsorption et de désorption, de la modélisation des courbes cinétiques et isothermes, de la spectrométrie Infrarouge, et de la caractérisation des propriétés de surface des argiles avant et après adsorption. Plus précisément :

- la caractérisation des charges de bord des argiles avant et après adsorption réalisée par la méthode de titrage potentiométrique acide-base, a permis d'estimer la valeur du pH au point de charge nulle, complétée par la mesure de la mobilité électrophorétique.
- les mesures de potentiel induit d'écoulement (μ Mutek), nous ont permis de déterminer l'évolution de la charges de surface de l'argile de Fouchana en suspension, en fonction de l'ajout croissant de colorant RR 120 seul ou associé à l'additif CHT Catalase.
- les analyses par spectroscopie infra rouge (FTIR) de l'argile de Fouchana, du colorant RR120, des additifs et du système argile-colorant-additif adsorbants et adsorbats ont permis d'identifier l'occurrence ou non de vibration induites par les interactions entre l'argile de Fouchana et le système colorant-additif.
- la modélisation des courbes cinétiques et isothermes a permis de décrire le mode d'adsorption (chapitre VIII).

I. Variation de la mobilité électrophorétique des argiles avant et après adsorption en fonction du pH

Les figures 44, 45, 46, 47, 48 représentent les variations de la mobilité électrophorétique des différentes argiles avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH de la solution.

D'après les figures 44, 45, nous constatons que les charges de surface des particules colloïdales dans les suspensions d'argile de Fouchana et de Grombalia sont négatives sur la gamme de pH étudiée (2,5 – 12,5). D'autre part, la mobilité électrophorétique de la suspension colloïdale augmente lorsque le pH augmente ; cette variation de la mobilité électrophorétique avec le pH peut résulter des contributions des groupes aluminol et silanol de la surface latérale (charge variable) et des groupes silanol de la surface basale (charge permanente).

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

La variation de la mobilité observée pour les argiles de Fouchana et de Grombalia résulte aussi de la présence des particules argileuses de nature différentes (kaolinite : PIE entre 2 et 6 ; smectite : pas de point isoélectrique).

Pour la palygorskite (figure 46) il semblerait qu'il y ait peu de contribution des charges de la surface latérale dans la mobilité électrophorétique avant adsorption. On peut supposer que le nombre de charges permanentes est supérieur au nombre de charges variables ce qui explique la faible variation de la mobilité électrophorétique de la palygorskite avec le pH et le potentiel négatif sur toute la gamme de pH étudié. Ainsi, le point isoélectrique des particules colloïdales (PIE), c'est-à-dire la valeur de pH à laquelle la mobilité électrophorétique s'annule, n'a pu être déterminée. Sondi et al. (1996) n'ont également pas trouvé de valeur de PIE pour des suspensions d'illite et de montmorillonite. Les auteurs supposent que ces deux types de minéraux ont leur charge de surface dominée par des charges permanentes et ils possèdent, par rapport au nombre de charges permanentes, relativement peu de groupes amphotères, situés en bordure des feuillets, dont la charge varie en fonction du pH. Par conséquent, ces charges de surface variables ne sont pas assez nombreuses pour provoquer une inversion de charge.

L'allure de la mobilité électrophorétique observée pour l'argile de Tabarka (figure 47) est la même que celle des argiles de Fouchana et Grombalia (figure 44, 45) à cause de présence de la kaolinite qui possède un point isoélectrique entre 2 et 6. Le point d'inflexion observé se situe autour de 6.

L'amplitude de la mobilité électrophorétique maximale pour l'argile de Tabarka de $2,410^{-4}$, est plus faible que celle observé pour l'argile de Fouchana ($3,610^{-4}$) ; cette différence peut s'expliquer par un pourcentage de kaolinite présente dans l'argile de Tabarka (62%), plus important que dans l'argile de Fouchana (30%), et par la faible charge de surface de la kaolinite (faible capacité d'échange cationique).

L'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la kaolinite KGa-2 est similaire à celles répertoriées dans la littérature, avec un point isoélectrique (PIE) de 4,2 (figure 48). Classiquement, les points isoélectriques des matériaux de type kaolinite mesurés par la mobilité électrophorétique, varient de moins de 2 à 6 en fonction des conditions de mesure et de la présence de phases accessoires (Yukselen et Kaya, 2003 ; Alkan et al. 2005 ; Zbik et Frost, 2009).

La mobilité électrophorétique de KGa-2 devient de plus en plus négative avec l'augmentation du pH pour atteindre une valeur maximale à pH 10. En effet, les groupements silanol et

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

aluminol ($-\text{SiOH}$, $-\text{AlOH}$), développent avec l'augmentation du pH des charges négatives par déprotonation. L'augmentation de ces charges de surface entraîne une répulsion entre particules. La valeur maximale de la mobilité électrophorétique observée pour KGa-2 ($-2,510^{-4}$) par rapport aux autres argiles sauf la palygorskite, s'explique par la faible capacité d'échange cationique de la kaolinite, et par sa faible charge électrique de la surface. A partir des résultats obtenus, on peut prévoir des gammes de pH en fonction de la mobilité électrophorétique, pour lesquelles les particules passent d'un état floculé à un état dispersé.

L'adsorption du colorant RR 120 sur la kaolinite KGa-2 est illustrée par la figure 48. On observe un déplacement du point isoélectrique vers les pH basiques (8,9), et la diminution de l'amplitude de la mobilité électrophorétique (pH entre 3 et 8) (figure 48). Ces résultats peuvent s'expliquer par l'augmentation de la quantité du colorant adsorbé lorsque le pH de la dispersion aqueuse diminue. En effet, lorsque le pH diminue la charge de bords de la kaolinite KGa-2 devient de plus en plus positive, ce qui est favorable à l'adsorption du colorant ; en revanche, il y a une faible quantité du colorant adsorbé à pH 10. La diminution de l'amplitude de la mobilité électrophorétique de pH 3 à 8 après adsorption résulte principalement d'une interaction électrostatique entre les sites chargés positivement de la kaolinite et les groupements sulfonates de colorant. Le déplacement du point isoélectrique vers les pH basiques peut s'expliquer par un changement de la distribution des ions autour de la particule argileuse et par la déprotonation du groupement amine du colorant qui n'est pas impliqué dans l'adsorption sur l'argile.

Pour l'argile de Tabarka après adsorption de RR 120, on observe une diminution de l'amplitude de la mobilité électrophorétique dans le domaine de pH de 3 à 8 (figure 47) similaire à ce qui était observé pour KGa-2. Cette variation de la mobilité peut s'expliquer de la même façon principalement par les interactions électrostatiques entre les sites positifs de l'argile de Tabarka et les groupements sulfonates du colorant. Notons que le point isoélectrique du groupe aluminol (AlOH) est situé vers 9 et que le colorant comporte des groupements négatifs (SO_3^-) insensibles aux variations de pH, contrairement au groupe amine.

Les tendances observées sur la figure 45 sont corrélés avec les celles des isothermes d'adsorption du colorant RR 120 par l'argile du Grombalia. En effet, l'argile de Grombalia est faiblement chargée négativement à pH acide ; par conséquent, l'interaction électrostatique avec le colorant sera favorisée au pH acide, comme nous l'indiquent les quantités plus importantes de colorant adsorbé à ce pH. Par ailleurs on observe sur cette figure une faible

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

variation de la mobilité avec le pH pour l'argile après adsorption de colorant. Cette faible variation semble indiquer que tous les sites positifs de la surface latérale des particules argileuses, sont couverts par le colorant et que la charge observée indépendante du pH résulte de la charge permanente de l'argile.

Les valeurs absolues de la mobilité électrophorétique de l'argile de Fouchana après adsorption de colorant RR 120 (figure 44) augmentent à partir du pH = 6,5 à cause de la diminution de la quantité du colorant adsorbé. En effet, au-delà du pH= 6,5 l'argile devient plus fortement chargée négativement ce qui n'est pas favorable pour l'adsorption du colorant (figures 32,33, p.136).

Pour la palygorskite après adsorption de colorant RR 120, d'une manière générale l'adsorption conduit à une diminution de l'amplitude de la mobilité électrophorétique en fonction d'un pH croissant, dans tout le domaine du pH étudié (figure 46). Cette variation de la mobilité avec le pH peut s'expliquer par un autre mécanisme d'adsorption du colorant sur la palygorskite en comparaison avec les autres argiles. En effet le colorant comporte des groupes amines qui peuvent se protoner en formant des ammoniums dans le domaine du pH de 3 à 9 ; la déprotonation de l'ammonium augmente lorsque le pH augmente dans ce domaine. L'existence d'une mobilité nulle à pH=3 peut résulter d'une interaction forte entre les sites négatifs de la surface basale de l'argile. Cette interaction diminue lorsque le pH augmente de 3 à 11, diminuant ainsi la quantité du colorant adsorbé et augmentant l'amplitude de la mobilité. Il est à noter que l'interaction entre les groupes sulfonates du colorant et les sites négatifs de l'argile est défavorable sur toute la gamme.

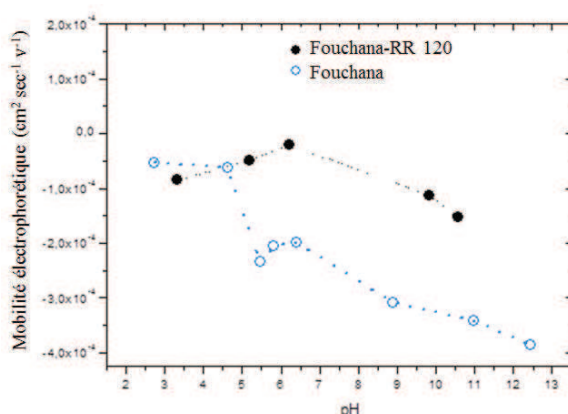


Figure 44 : Variation de la mobilité électrophorétique de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH

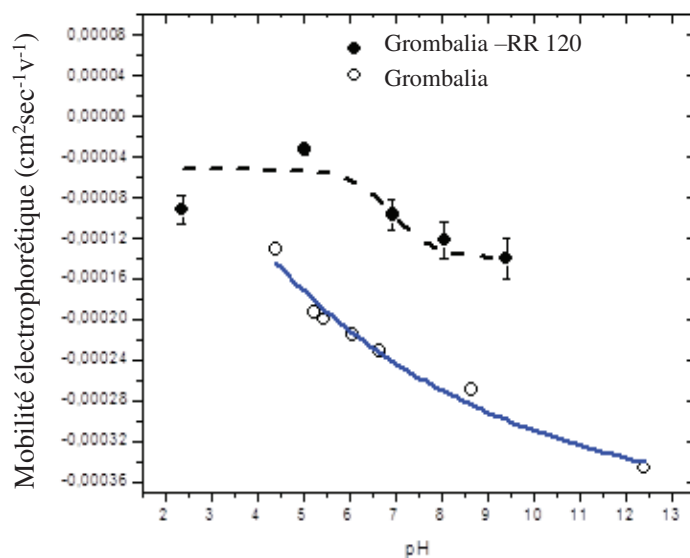


Figure 45 : Variation de la mobilité électrophorétique de l'argile de Grombalia avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH

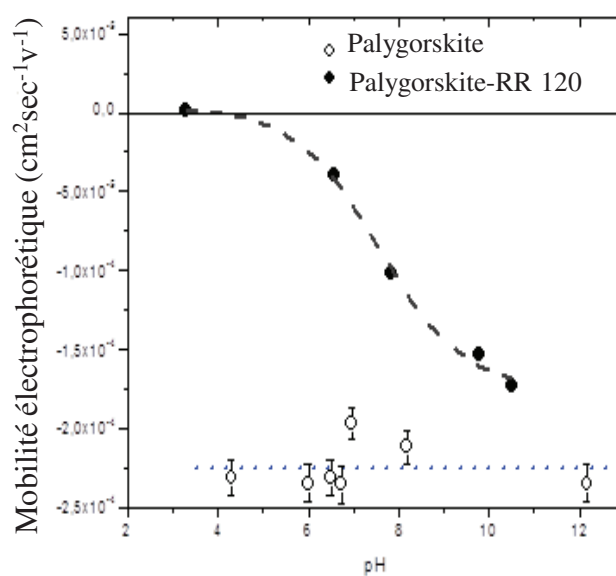


Figure 46 : Variation de la mobilité électrophorétique de la palygorskite avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH

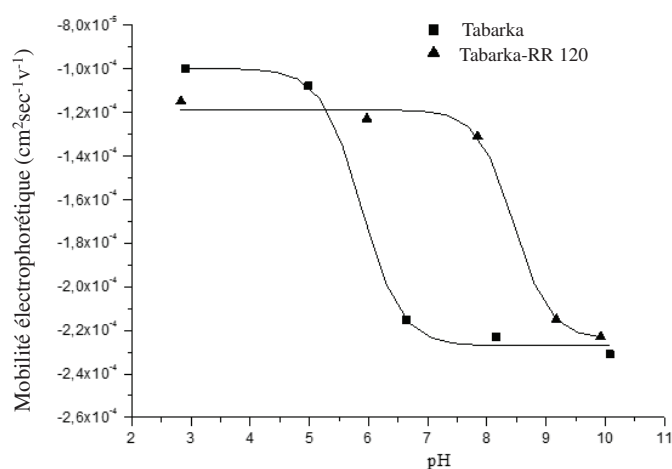


Figure 47 : Variation de la mobilité électrophorétique de l'argile de Tabarka avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH

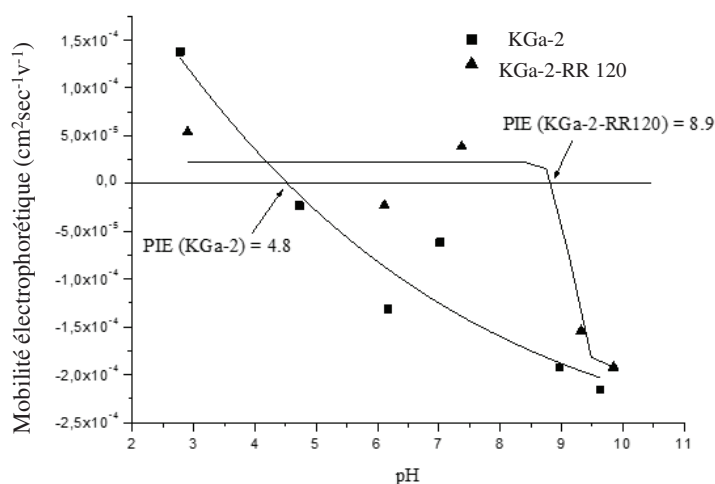


Figure 48 : Variation de la mobilité électrophorétique de KGa-2 avant et après adsorption de RR 120 en fonction du pH

La comparaison des courbes des différentes argiles avant adsorption de RR 120 (figure 49) montre que, hormis KGa-2 qui présente une charge moyenne positive à pH acide, les autres argiles restent négatives avec mais à un degré différent dans l'ordre suivant, de l'argile la moins chargée négativement à la plus chargée :

Fouchana > Tabarka > Grombalia > palygorskite

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

Ceci indiquerait un taux de sites réactifs susceptibles de se protoner à pH acide, plus élevé dans l'argile de Fouchana et Tabarka par rapport à Grombalia et la palygorskite. Ceci serait à mettre en relation avec la forte proportion de kaolinite composant ces deux argiles.

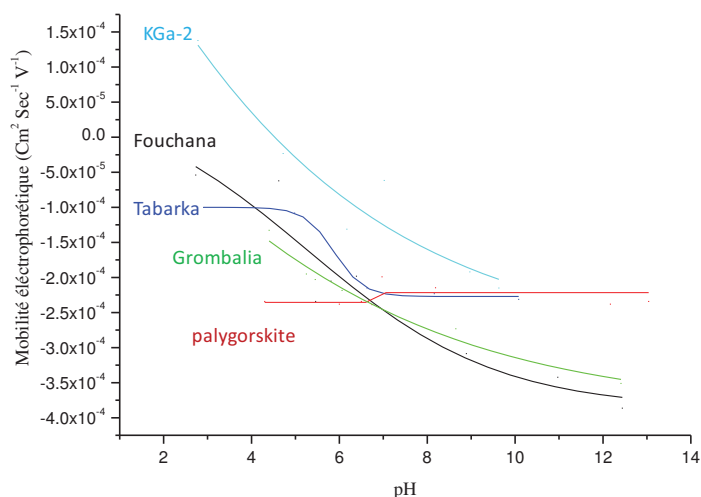


Figure 49 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction du pH, des argiles avant adsorption de RR 120.

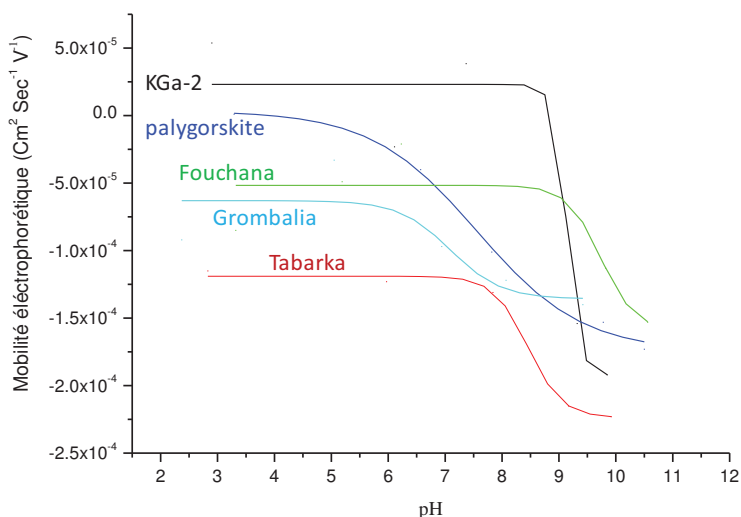


Figure 50 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction du pH, des argiles après adsorption de RR 120.

Après adsorption du colorant RR 120 (figure 50), hormis KGa-2 qui présente des charges positives, l'ensemble des argiles présente un taux de charges négatives assez constant dans une large gamme de pH large (en moyenne de 3 à 6) signifiant que les sites réactifs de bords susceptibles de se protoner ne sont plus accessibles. Ceci indiquerait que le colorant anionique a été adsorbé sur ces sites. Le taux de recouvrement diminue en fonction du type d'argile selon l'ordre décroissant :

palygorskite > Fouchana > Grombalia > Tabarka

II. Titrage potentiométrique

II.1. Effet des ions indifférents (NaCl) sur la variation de charge de surface en fonction du pH

Nous avons suivi l'évolution du pH en fonction de la quantité d'acide (HCl) et de base (NaOH) ajoutée pour les suspensions d'argiles avant et après adsorption de colorant RR 120, en présence d'additifs et à deux forces ioniques différentes (0.1 et 0.01M). Les figures 51 et 52 donnent les exemples des courbes de titrage de la Kaolinite KGa-2 avant et après adsorption du RR 120, et de l'argile de Fouchana après adsorption du RR 120 en présence de CHT Catalase et en présence du mélange de tous les additifs pour deux forces ioniques (0,1M et 0,01M).

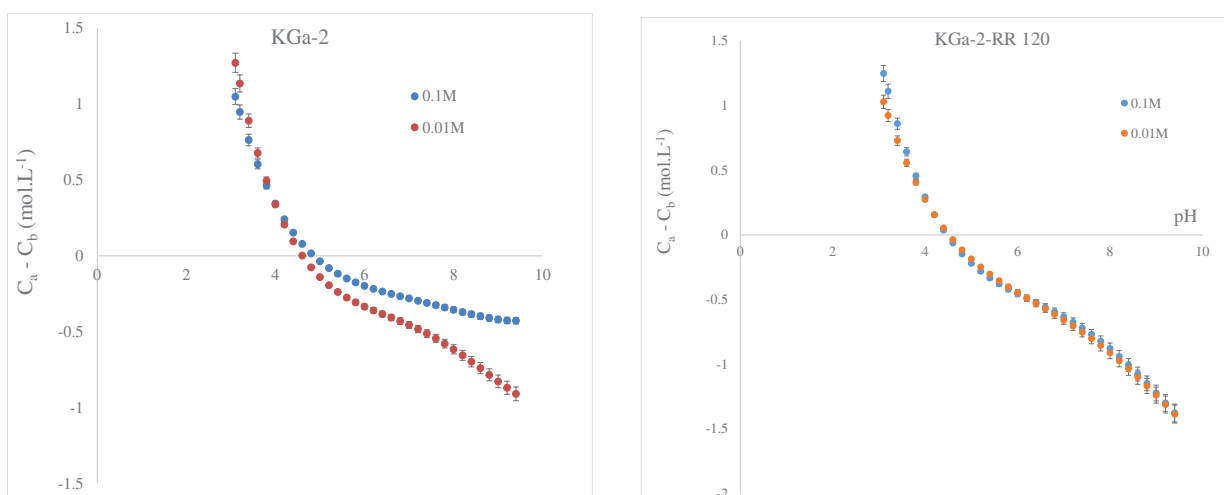


Figure 51 : courbe de titrage de KGa-2 avant et après adsorption du colorant RR 120

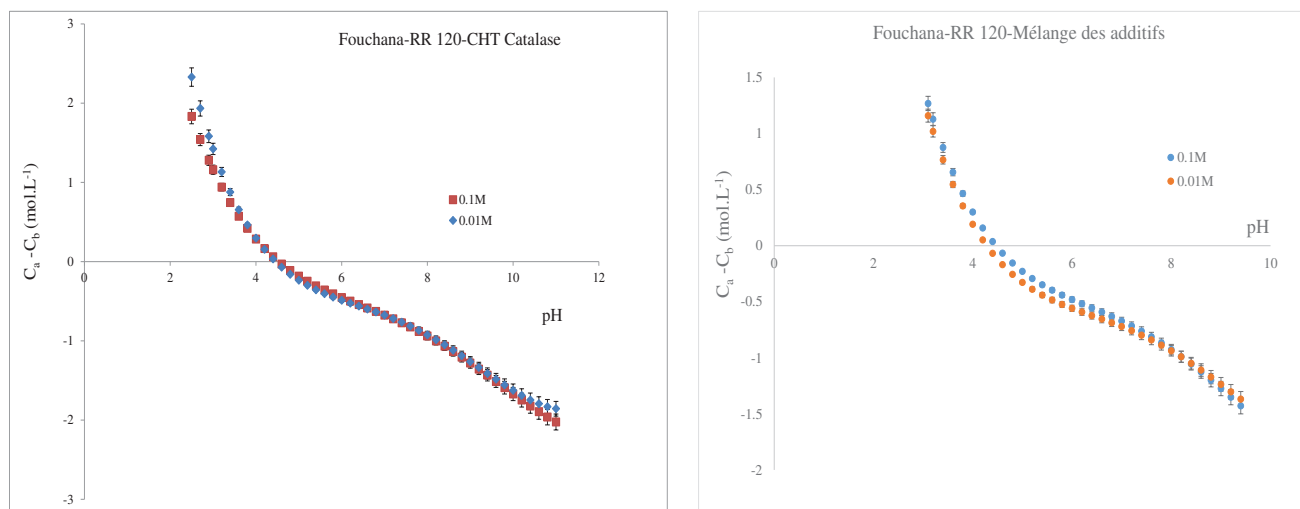


Figure 52 : Courbe de titrage de l'argile de Fouchana après adsorption du colorant RR 120 en présence de CHT Catalase et en présence du mélange de tous les additifs

Comme le montrent les Figures 51, 52, la présence d'une faible concentration en NaCl (0,01 M) modifie sensiblement les courbes de titrage des suspensions argileuses. Nous notons une diminution du pH du côté acide et une augmentation du côté basique : les protons H^+ et les hydroxyles OH^- ajoutés sont quantitativement moins adsorbés. Nous pouvons en déduire que l'introduction des ions Na^+ et Cl^- dans la suspension entraîne une diminution de la charge de surface par adsorption de ces ions sur les sites actifs de type $X-OH$, $X-OH_2^+$ et $X-O^-$.

II.2. Points de charge nulle apparents

Le point de charge nulle apparent (PZNPC) correspond au pH tel que la charge de surface est nulle ($\sigma_H = 0$).

Dans nos expériences nous allons comparer les variations de charge en fonction du pH de différentes argiles avant et après adsorption du colorant RR 120 avec et sans présence des additifs. Nous nous sommes bornés à déterminer deux PZNPC apparents qui correspondent aux valeurs de pH pour lesquels $\sigma_H = 0$ à chaque force ionique (PZNPC

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

0.01M et PZNPC 0,1 M). La figure 53, donnent des exemples des courbes des densités de charges en fonction du pH pour la kaolinite standard KGa-2, les argiles de Tabarka, Fouchana et Grombalia. Les différents points de charges nulles apparents sont reportés dans le tableau 34.

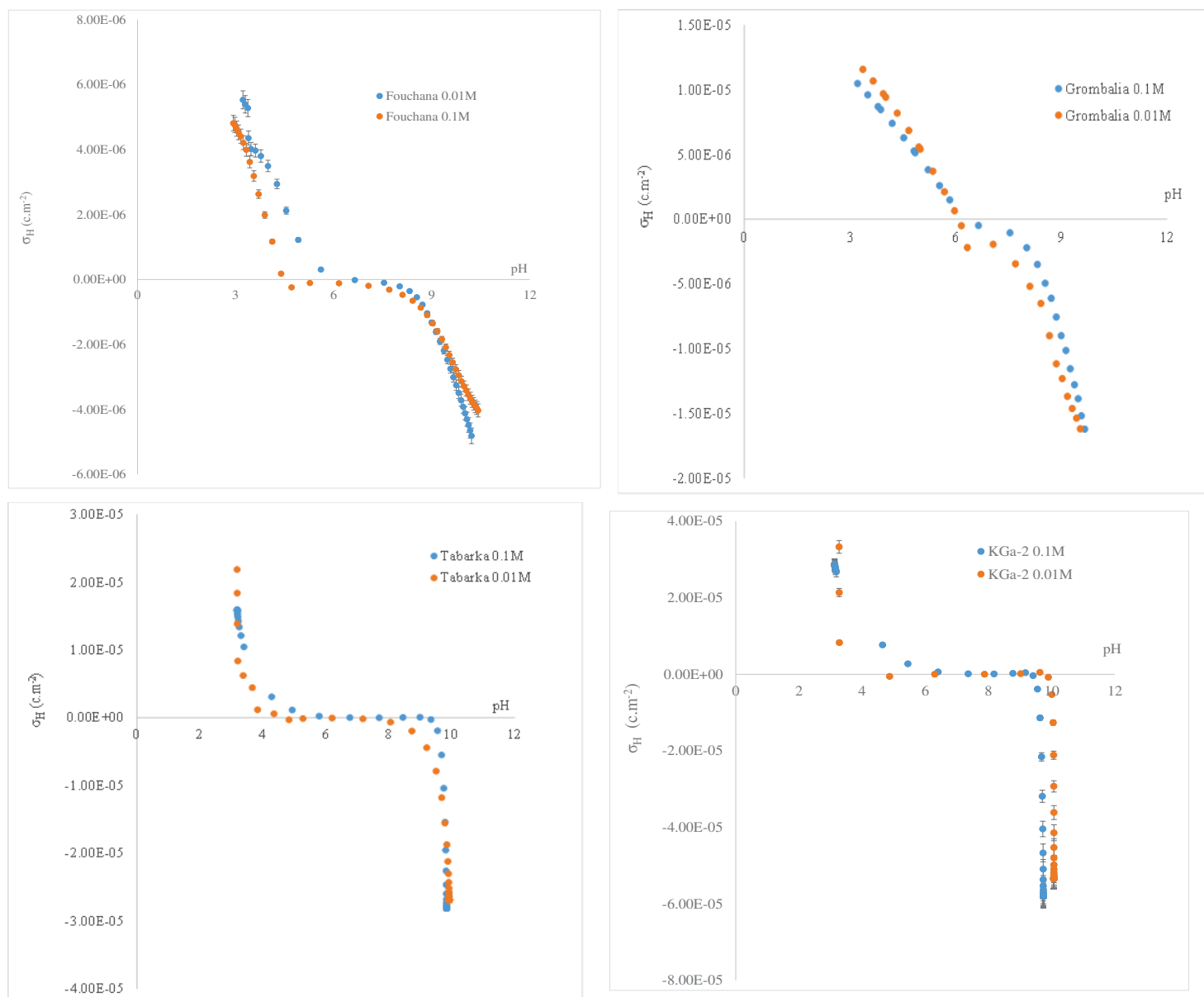


Figure 53 : Courbes des densités des charges en fonction du pH pour les argiles de Tabarka, Fouchana, Grombalia et la kaolinite standard KGa-2

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

Tableau 34 : Points de charge nulle apparents des argiles avant et après adsorption -PZNPC : pH au point de densité de charge nulle pour chaque force ionique

Systèmes adsorbant-colorant-additif étudiés	PZNPC pour 0,01M	PZNPC pour 0,1M
KGa-2	6,2	6,5
Grombalia	6,1	6,3
Fouchana	5,9	6,1
Tabarka	5,2	5,5
Palygorskite	4,3	5,4
Sable	5,2	5,9
KGa-2-RR 120	4,9	5,4
Fouchana-RR120	5,2	5,7
Tabarka-RR 120	5,1	5,3
Fouchana-RR 120-CHT Catalase	5,3	5,5
Fouchana-RR 120-Kollasol	4,9	5,3
Fouchana-RR 120-Cotoblanc	6,6	7,3
Fouchana-RR 120-Mélange	5,1	5,4
Tabarka-RR 120-CHT Catalase	4,9	5,1
Tabarka-RR 120-cotoblanc	4,8	5,2
Tabarka-RR 120-Duralkan	4,3	4,4

Nous constatons que les valeurs de PZNPC pour les deux forces ioniques (tableau 34) sont proches dans la plupart des échantillons. Ceci signifie que le point de charge nulle apparent ne varie que peu avec la force ionique. Pour des valeurs de pH inférieures aux valeurs de PZNPC de deux forces ionique, la surface des particules des différents types d'argiles se charge positivement et pour des valeurs du pH supérieures aux valeurs de PZNPC, elle se charge négativement. Par conséquent, les interactions absorbant-adsorbat pour le colorant anionique RR 120 avec les particules d'argiles chargées positivement deviennent progressivement significatives pour des valeurs de pH inférieures aux valeurs du PZNPC. L'adsorption de RR 120 dans les milieux à pH supérieurs aux valeurs de PZNPC est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les groupements $-\text{SO}_3^-$ négatifs de la molécule du colorant RR 120, prédominant dans ce domaine de pH, et la surface des argiles

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

chargée négativement. Ceci explique la diminution des quantités adsorbées dans ces gammes de pH. On peut noter que les valeurs de PZNPC des argiles avant adsorption sont sensiblement inférieures aux valeurs du point isoélectrique (PIE) déterminées dans le paragraphe I, ce qui peut-être lié aux conditions de mesure différentes.

Après adsorption du colorant RR 120 on observe une diminution des valeurs de PZNPC par rapport aux valeurs avant adsorption ; en termes de charges ceci veut dire qu'il faut des pH plus bas pour arriver à neutraliser les charges négatives du système argile-RR120. Ceci semble logique étant donné que le colorant est porteur de plusieurs groupements SO_3^- dont une partie n'est probablement pas neutralisée lors de l'adsorption sur l'argile. Il faut donc une quantité plus élevée de protons pour réduire les charges négatives du système. On note encore une fois une tendance différente par rapport aux résultats de zétamétrie, où le système argile-colorant reste chargé négativement dans toute la gamme des pH étudiés. Ceci semblerait indiquer une contribution importante des charges permanentes négatives des argiles dans la mesure de la mobilité électrophorétique, comme le décrivent Zbik et Frost (2009 ; Tombácz et Szekeres M., 2006)) pour la kaolinite de Birdwood, et indirectement une « non contribution » des charges de bords qui ont été neutralisées.

Cette hypothèse est en accord avec celui du modèle de Langmuir qui décrit le mieux les résultats expérimentaux. En effet, ce modèle indique que les surfaces des adsorbants ont une répartition homogène des sites réactifs. Les résultats de zétamétrie indiqueraient qu'effectivement l'adsorption aurait lieu de préférence sur les mêmes sites des argiles, c'est-à-dire les liaisons rompues en bordure de feuillets

III. Potentiel d'écoulement des particules du colorant RR 120 et de l'additif CHT Catalase

Le potentiel d'écoulement mesuré permet d'étudier l'évolution des charges de surface des particules d'argile en suspension, en fonction de l'ajout croissant de colorant RR 120 seul ou associé à l'additif CHT Catalase, et donc dans le cas d'un changement de charge, de mieux comprendre les interactions dans les système argile-colorant et argile-colorant-additif.

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats pour le système argile de Fouchana- colorant RR 120- additif CHT Catalase.

Le tableau 35 donne les potentiels induits du colorant RR 120 et de l'additif CHT Catalase seuls et du mélange RR120-CHT-Catalase ; on observe que, comme il était attendu, la charge du colorant RR 120 est négative (-250 mV). Celle de de l'additif CHT Catalase est très

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

faiblement négative, presque nulle (-8mV). Le potentiel induit relatif du mélange (colorant RR 120-CHT Catalase) est également très faiblement négatif (-5 mV) ce qui indique que l'ajout de l'additif CHT Catalase permet de neutraliser les charges négatives du colorant RR 120.

Tableau 35 : Potentiel induit du colorant RR 120, de CHT Catalase et du mélange RR 120-CHT Catalase

Système colorant- additif	RR 120	CHT Catalase	RR 120-CHT Catalase
Potentiel induit relatif (mV)	-250	-8	-5
Potentiel induit normé par rapport au potentiel de RR120	-1	-0,032	-0,02

Ceci est illustré par la courbe de neutralisation (potentiel induit normalisé = f (volume de l'additif CHT Catalase ajouté) pour le dosage du colorant RR 120 par l'additif CHT Catalase de la figure 54. On observe une diminution du potentiel induit du colorant en fonction de volumes ajoutés de l'additif CHT Catalase, de - 250 mV à -0,1 mV, ce qui indique bien que l'additif CHT Catalase neutralise la plupart des charges négatives de RR 120.

Pour le dosage de l'argile de Fouchana par le mélange RR120-CHT Catalase (figure 55), on observe que le potentiel induit de l'argile de Fouchana diminue en fonction de l'augmentation du volume ajouté du mélange (RR 120-CHT Catalase).

Ces résultats permettent d'expliquer l'amélioration de l'adsorption de RR 120 sur l'argile de Fouchana, par le fait que CHT Catalase neutralise les charges négatives du colorant RR 120 et diminue la répulsion entre les molécules de colorant anionique et les surfaces argileuses de charge permanente négative.

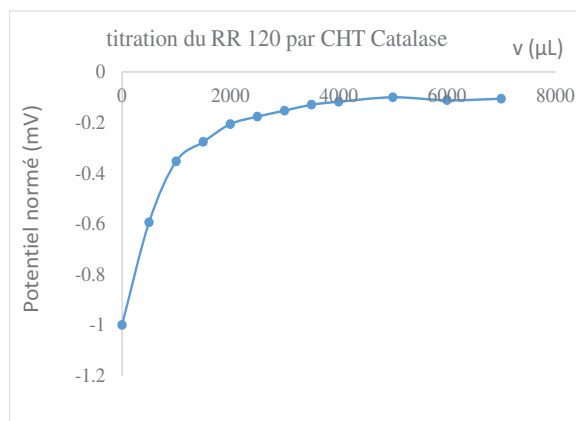


Figure 54 : Courbe de titrage du colorant RR 120 par CHT Catalase

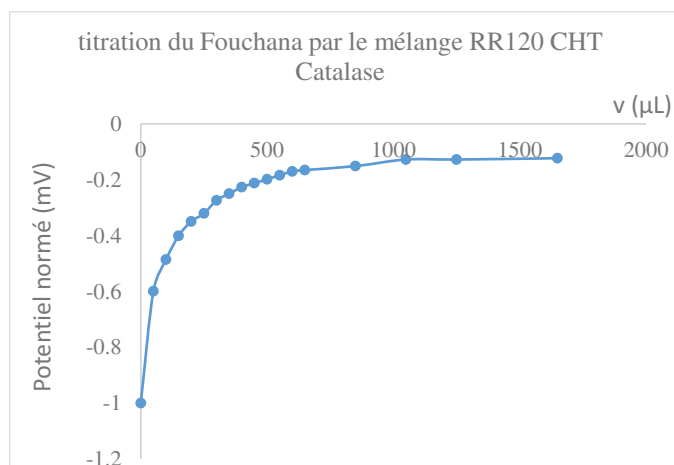


Figure 55 : Courbe de titrage de l'argile de Fouchana par le mélange RR 120-CHT Catalase

IV. Analyse par spectroscopie infrarouge de l'argile Fouchana avant et après adsorption de RR120 avec et sans additifs

Les analyses par spectroscopie infra rouge (FTIR) ont été effectuées pour mettre en évidence les interactions,

- entre l'argile de Fouchana et le colorant RR 120
- entre le colorant RR 120 et chaque additif séparément ou en mélange.
- entre l'argile de Fouchana, le colorant RR 120 et les différents additifs séparément ou en mélange

Les spectres infrarouges représentés sur les figures 56a à f ont été établis pour une plage de fréquences entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption du colorant RR 120

L'étude comparative de ces spectres IR révèle (figure 56a) :

- 1) Une légère augmentation de l'intensité de la bande caractéristique du groupement Al-Al-OH du réseau argileux, ceci est probablement dû à l'interaction avec le groupement N-H du colorant utilisé (RR 120), par formation de liaison hydrogène.

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

- 2) L'apparition de la bande d'absorption vers 1450 cm^{-1} spécifique du groupement S=O confirme le piégeage du RR120 par la matrice argileuse.

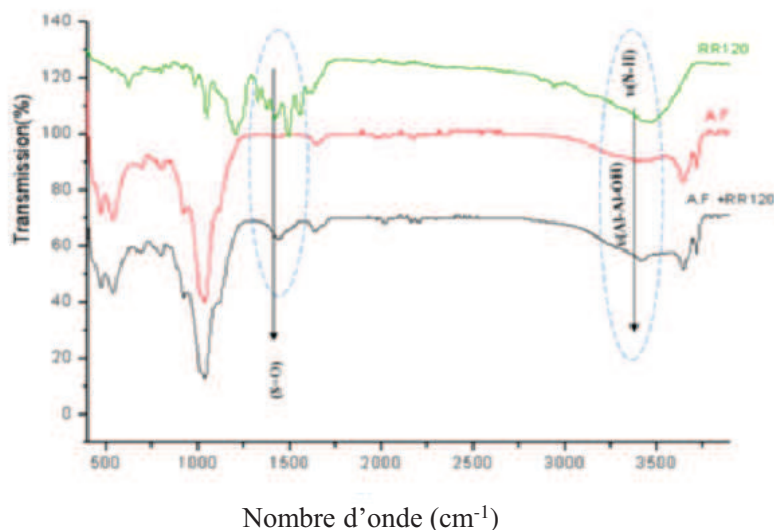


Figure 56 a : Spectres IR de RR 120, et de l'argile Fouchana avant et après adsorption de RR120

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption du colorant RR 120 en présence de Bactosol

L'étude comparative de ces spectres IR révèle :

- 1) Un élargissement de la bande caractéristique du groupement -OH du réseau argileux, ceci est probablement dû à l'interaction avec le groupement C-NO₂ de la molécule de Bactosol (par liaison hydrogène)
- 2) L'apparition de deux bandes d'absorption vers 2950 et 2900 cm^{-1} spécifiques du groupement C-N, qui révèle une interaction du Bactosol avec la matrice argileuse
- 3) La présence d'une bande vers 1450 cm^{-1} spécifique du groupement S=O de RR120, ce qui suggère que ce dernier a également interaction avec l'argile même en présence de l'additif Bactosol.

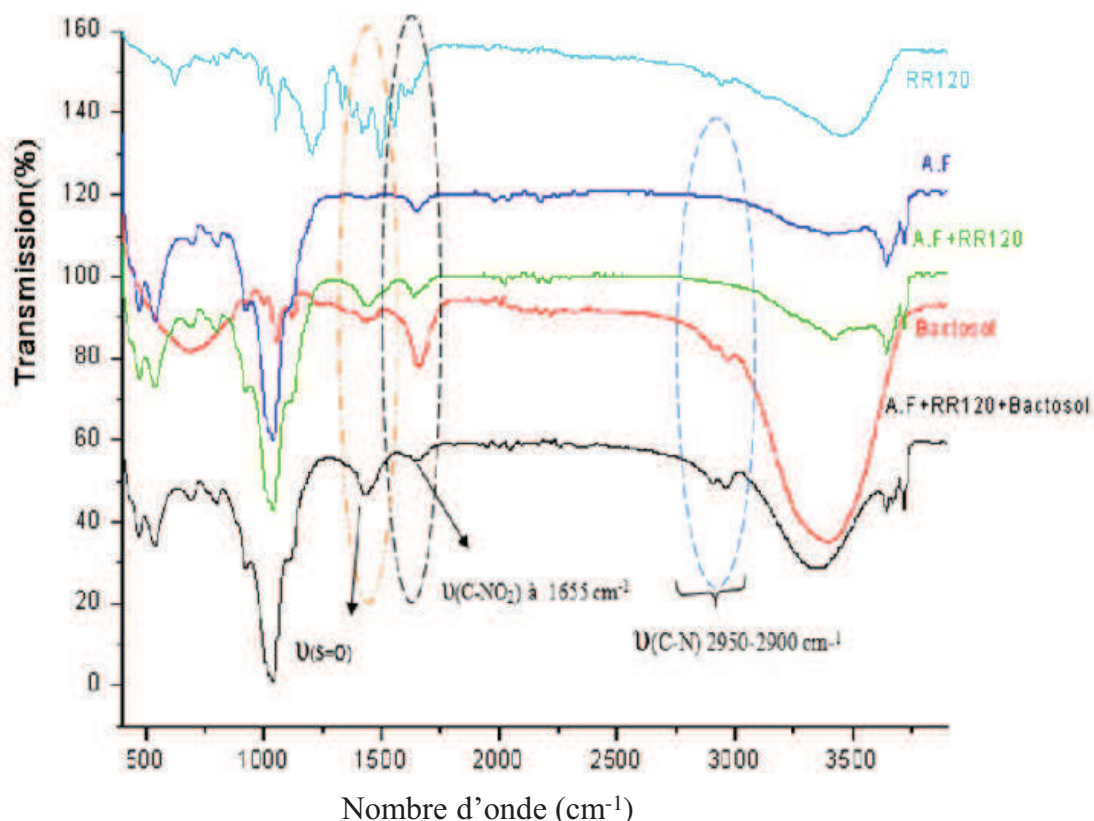


Figure 56 b : Spectre IR de RR 120, du Bactosol et l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption du colorant RR 120 en présence de Duralkan

L'étude comparative de ces spectres IR révèle :

- 1) Un élargissement de la bande caractéristique du groupement (OH) du réseau argileux. Cette bande de vibration déplacée de 1625 cm^{-1} (argile seule) vers 1670 cm^{-1} indiquerait une interaction de l'argile avec le groupement (C=N) de la molécule du Duralkan.
- 2) L'apparition de deux bandes d'absorption vers 2950 et 2900 cm^{-1} spécifiques du groupement C-N, qui révèle une interaction du Duralkan avec la matrice argileuse
- 3) La présence d'une bande vers 1450 cm^{-1} spécifique du groupement (S=O) de RR 120 ce qui suggère que ce dernier a également interaction avec l'argile même en présence de l'additif Duralkan.
- 4) On note un élargissement de la bande de vibration vers 3400 cm^{-1} du groupement Al-Al-OH du réseau argileux par interaction avec le groupement (N-H) du Duralkan

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

- 5) Les bandes d'absorption qui apparaissent dans l'intervalle du nombre d'onde qui s'étale de 1100 vers 1470 cm^{-1} confirment bien l'interaction du groupement ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$) du Duralkan avec le réseau argileux.

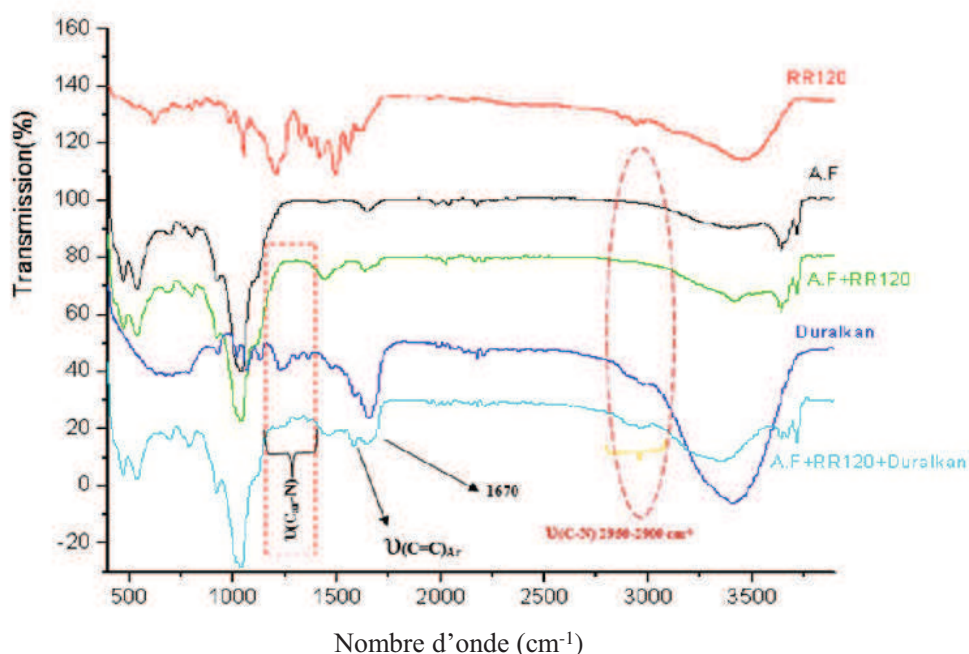


Figure 56 c : Spectre IR de RR 120, de Duralkan et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption du colorant RR 120 en présence de Meropan

L'étude comparative de ces spectres IR révèle :

- 1) Une augmentation de l'intensité de la bande de vibration qui apparaît vers 1630 cm^{-1} par interaction de l'argile avec le groupement ($\text{C}=\text{O}$) du Méropan (par liaison Hydrogène).
- 2) La présence d'une bande vers 1300 cm^{-1} spécifique du groupement ($\text{C}_{\text{ar}}\text{-N}$) du Meropan.
- 3) L'élargissement de la bande de vibration du groupement argileux Al-Al-OH avec déplacement vers le nombre d'onde 3250 cm^{-1} probablement par suite de l'interaction de l'argile avec le groupement OH de la molécule de Meropan.

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

- 4) L'augmentation de l'intensité des bandes de vibration situées dans l'intervalle de nombre d'onde entre 600 et 830cm^{-1} , probablement par suite de l'interaction de l'argile avec le groupement $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ du Meropan.
- 5) L'augmentation de l'intensité de la bande vers 1480 cm^{-1} spécifique du groupement $(\text{S}=\text{O})$ de RR120 par suite de l'interaction avec le groupement $(\text{C}-\text{O})$ du Meropan.

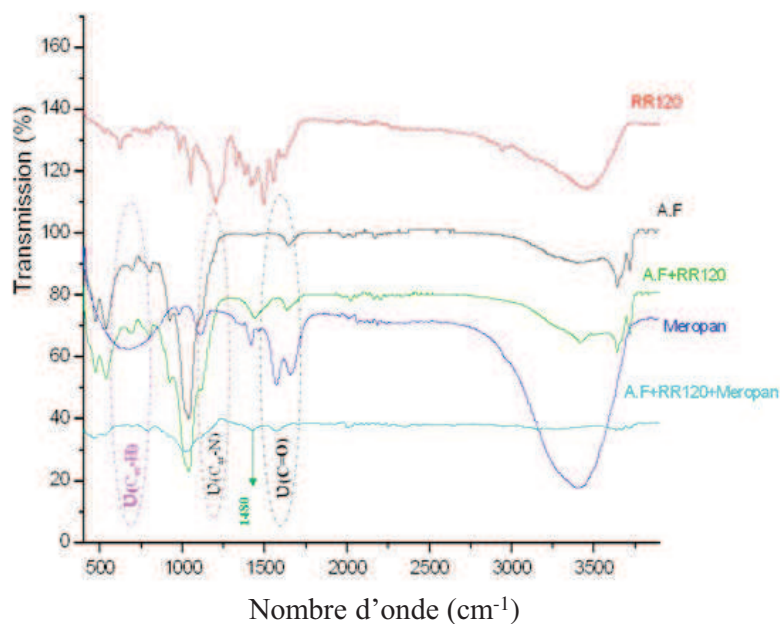


Figure 56 d : Spectre IR de RR 120, de Meropan et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption du colorant RR 120 en présence de CHT Catalase et de Cotoblanc

Les spectres IR de l'argile après adsorption du colorant RR 120 en présence de CHT Catalase ou de Cotoblanc (figure 56 e et f) présentent la même allure que le spectre IR de l'argile après adsorption du colorant RR120. Ceci ne permet pas d'identifier des interactions entre CHT Catalase ou Cotoblanc et la matrice argileuse. Ceci peut être dû à un chevauchement entre les bandes d'absorptions spécifiques de la molécule des additifs utilisés, et certaines bandes d'absorption de la matrice argileuse.

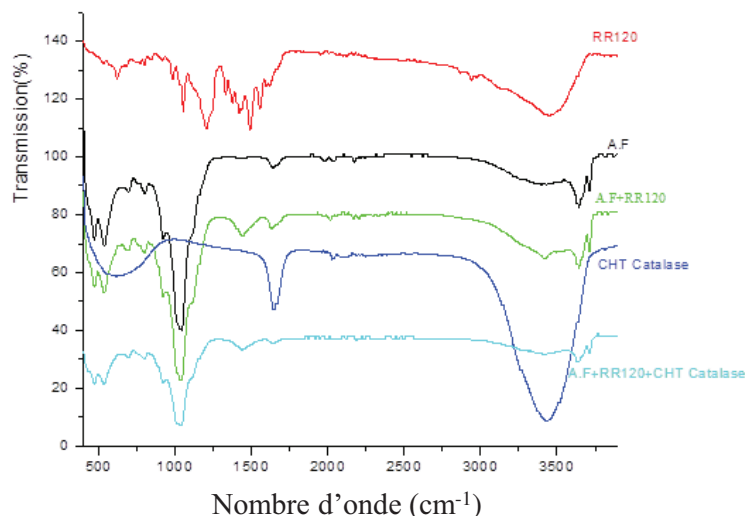


Figure 56 e : Spectre IR de RR 120, de CHT Catalase et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120

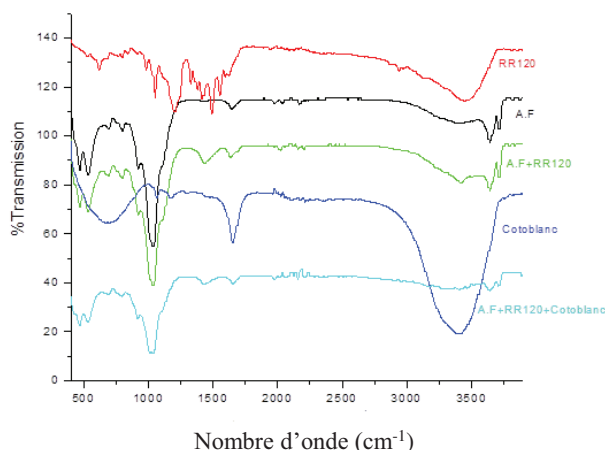


Figure 56 f : Spectre IR de RR 120, de Cotoblanco et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR120

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana après adsorption du colorant RR 120 en présence de Kollasol

D'après le spectre IR de l'argile après adsorption du colorant RR 120 en présence de l'additif Kollasol (figure 56 g) on observe :

- 1) une augmentation de l'intensité des bandes caractéristiques de la liaison C-H du colorant RR120 ceci est dû à l'interaction avec le groupement ammonium du Kollasol.
- 2) L'apparition d'une nouvelle bande d'adsorption vers 1744 cm^{-1} due à la liaison C=O des cétones aliphatiques.

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

Ces résultats indiquent l'additif Kollasol à un effet sur la modification de colorant RR 120.

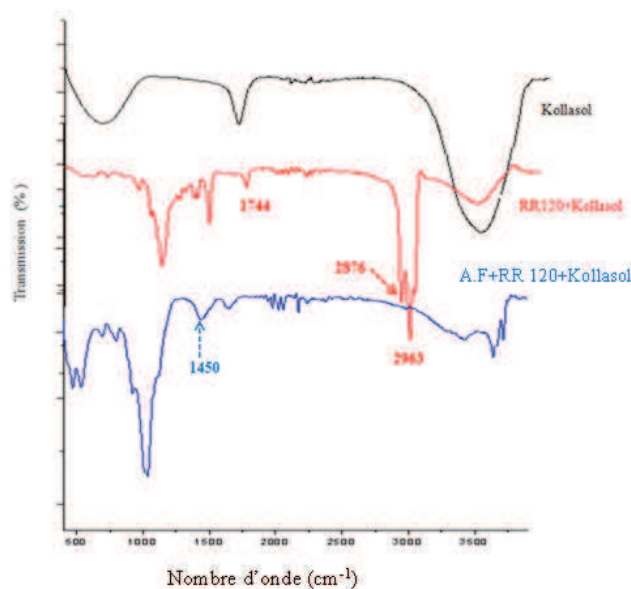


Figure 56 g : Spectre IR de RR 120, du Kollasol, et de l'argile de Fouchana après adsorption de RR 120

Comparaison des spectres IR du colorant RR 120, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption du colorant RR 120 en présence de tous les additifs

Le spectre IR de l'argile après adsorption du colorant et du mélange des six additifs étudiés (figure 56h), montre des bandes d'absorptions spécifiques à certains groupements fonctionnels de RR120, de Duralkan, et de Meropan et ce qui indique des interactions entre ces molécules et le réseau argileux.

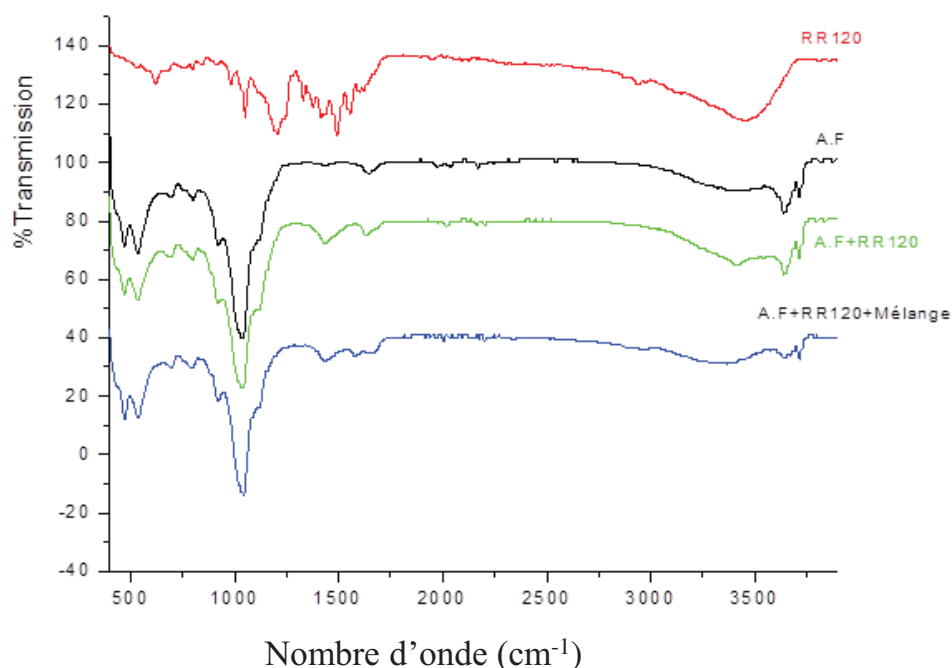


Figure 56h : Spectre IR de RR 120, du mélange des additifs, et de l'argile de Fouchana avant et après adsorption de RR 120

IV. Processus d'adsorption

La confrontation des résultats des expériences d'adsorption et de désorption, avec les informations obtenues par les différentes caractérisations des argiles et des additifs, et la modélisation des isothermes, permet d'appuyer ou d'infirmer les hypothèses de liaisons dans le système argile-colorant-additif.

Interaction argile Fouchana-RR 120

La rétention du colorant rouge RR 120 pourrait s'expliquer par les interactions de natures différentes (Figure 57, 58) :

- des interactions par liaison hydrogène entre les groupements SO_3^- du colorant avec les groupements hydroxyles des couches octaédriques de l'argile et avec les cations Ca^{2+} hydratés de l'espace interfoliaire dans le cas de la smectite (Figure 57).

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

- des interactions acido-basiques peuvent s'établir au niveau des bordures des feuillets entre Al^{3+} (acide de Lewis) SO_3^- du colorant (base de Lewis)
- des interactions de type van der Waals entre les molécules de colorant fixés par les cations Ca^{2+} et celles adsorbées à la surface de l'argile.
- Des interactions par liaison hydrogène entre les groupements SO_3^- du colorant et les groupements acides de surface au niveau des plans OH externes de la kaolinite (figure 58)

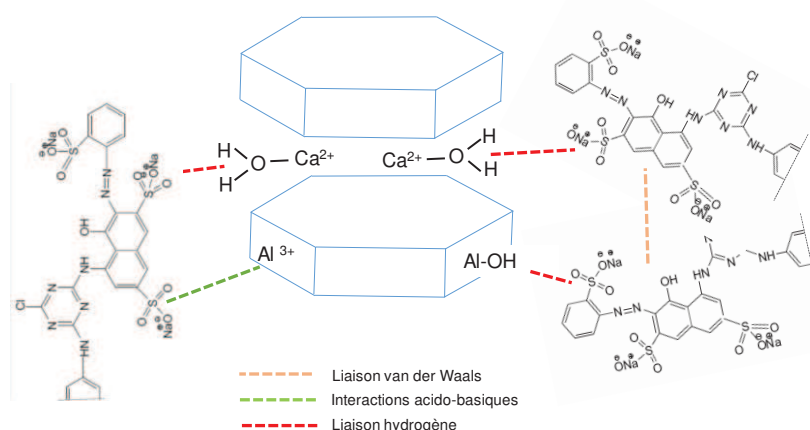


Figure 57 : Schéma d'adsorption du colorant RR 120 sur un feuillet de smectite.

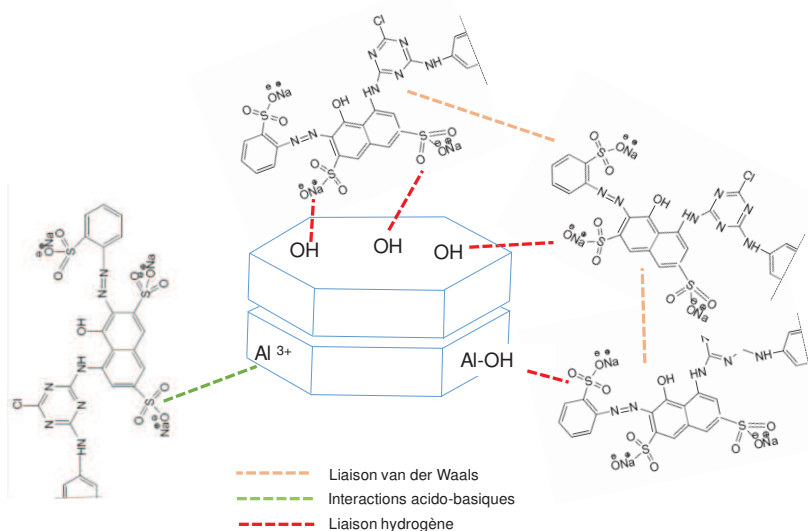


Figure 58 : Schéma d'adsorption du colorant RR 120 sur un feuillet de kaolinite

Interaction argile Fouchana-RR 120-CHT Catalase

Dans le cas d'une matrice [argile Fouchana-RR 120-CHT Catalase] les interactions colorant-additifs possibles ou attendues sont des interactions électrostatiques, par pont hydrogène ou de type Van de waals (Figure 59).

- Le déplacement par conjugaison intramoléculaire du doublet électronique de l'azote (additif CHT Catalase) crée des charges positives qui favorisent l'attraction électrostatique des groupements SO_3^- (colorant RR 120)
- Le groupement SO_3^- (colorant RR120) peut également être lié par pont hydrogène avec le groupement N-H (additif CHT Catalase).

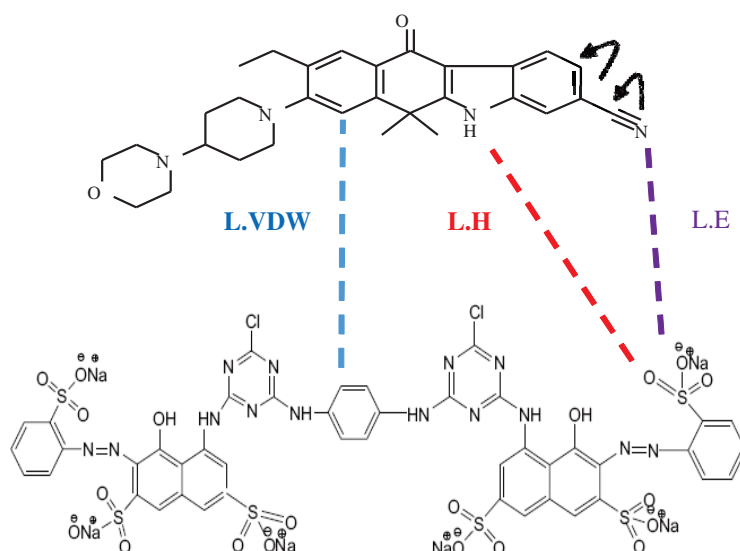


Figure 59 : Représentation schématique des interactions -colorant RR 120-CHT Catalase (L.VDW : liaison Van de waals ; L.H : liaison hydrogène ; L.E : liaison électrostatique)

Ces interactions colorant-additif CHT Catalase tendent à neutraliser la charge négative du colorant et par conséquent induisent l'affaiblissement des répulsions colorant-colorant.

Le spectre IR ne permet pas de mettre en évidence une interaction entre l'argile et CHT Catalase, mais présente des pics permettant d'identifier une interaction entre l'argile et le colorant RR120 et ce, malgré la présence de CHT Catalase. Ceci signifie que cet additif n'empêche pas cette interaction mais, comme l'indique le potentiel d'écoulement induit, et le

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

titrage potentiométrique, réduit le nombre de charges négatives du colorant sans les annuler complètement. Ceci a pour conséquence le renforcement des liaisons argile-colorant.

La désorption du colorant est faible (8,4%) indiquant que le colorant est bien « fixé » à l'argile. Le schéma de la figure 59 montre qu'il y a plusieurs interactions possibles entre la molécule de colorant RR120 et CHT Catalase. Les deux molécules étant de grande taille il est possible que plusieurs types d'interaction colorant-additif aient lieu simultanément sans qu'il y ait encombrement, renforçant ainsi l'association colorant-additif et garantissant la neutralisation des charges négatives. Les groupements SO_3^- d'une même molécule de colorant sont également susceptibles de former des liaisons hydrogène avec d'une part $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}^{2+}$ (espace interfoliaire des smectites), $\text{Al}-\text{OH}$ ou Al^{3+} d'autre part (Figure 57 et 58), et les groupements acides de surface au niveau des plans OH externes de la kaolinite. Là encore des interactions simultanées différentes entre RR 120 et l'argile pourraient avoir lieu et c'est l'effet conjugué du renforcement des associations RR120-CHT Catalase puis RR120-argile qui pourrait expliquer la faible désorption des molécules de RR120. Les interactions proposées pour le système [argile de Fouchana-colorant RR120-additif CHT Catalase] sont schématisées sur la Figure 60.

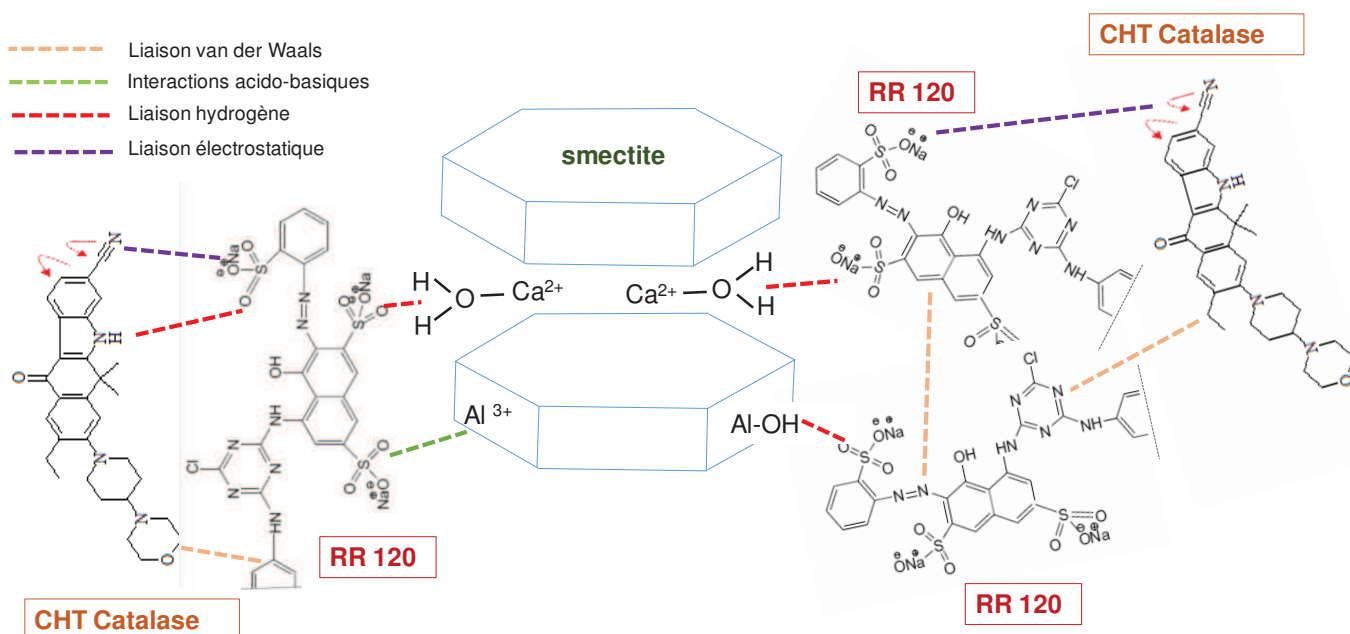


Figure 60 : Représentation schématique des interactions dans le système argile de Fouchana-colorant RR120-additif CHT Catalase.

Interaction argile Fouchana-colorant RR 120-Kollasol

L'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Fouchana est influencée positivement par la présence de l'additif Kollasol. Cette amélioration de l'adsorption pourrait être due :

- aux interactions électrostatiques entre les groupements ammonium $\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ (additif Kollasol) et les groupements SO_3^- (colorant RR120). Ces interactions de nature électrostatiques diminuent la charge négative de la molécule du colorant (Figure 61).
- Aux interactions par pont hydrogène entre les groupements SO_3^- (colorant RR 120) et les groupements hydroxyles (Kollasol).

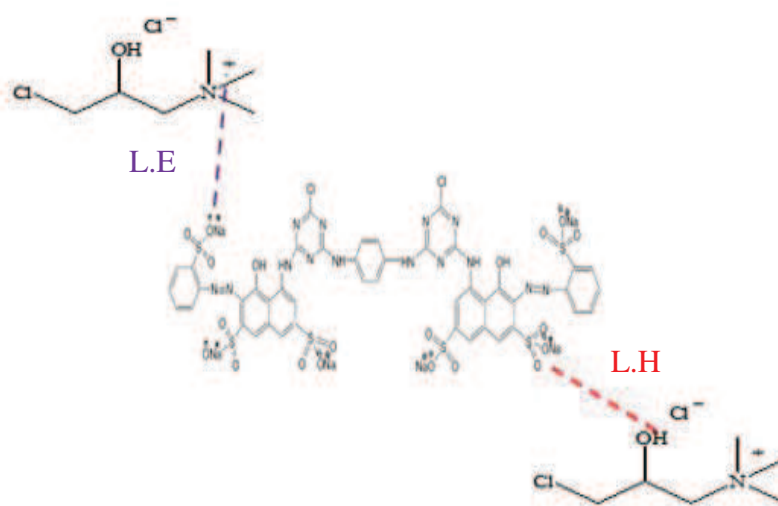


Figure 61 : Représentation schématique des interactions -colorant RR 120-Kollasol (L.H : liaison hydrogène ; L.E : liaison électrostatique)

Le spectre IR met en évidence des interactions colorant-Kollasol. Et comme dans le cas de CHT Catalase, présente des pics permettant d'identifier une interaction entre l'argile et le colorant RR 120 et ce, malgré la présence de Kollasol. Ceci signifie à nouveau, que cet additif n'empêche pas cette interaction et aurait probablement un rôle similaire de neutralisation des charges négatives du colorant. Cependant, les expériences de désorption montrent que le colorant est moins bien retenu. Contrairement à CHT Catalase, la molécule de Kollasol est petite, ce qui réduit la possibilité de fixations simultanées entre le colorant et Kollasol via différentes interactions. L'action fortement polarisante des molécules d'eau pourrait, lors de l'expérience de désorption, provoquer une rupture de certaines liaisons colorant-Kollasol, annulant l'effet de neutralisation des charges négatives et augmentant l'effet de répulsion

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

colorant-argile. Une autre raison pourrait être invoquée. Bien que les spectres IR n'aient pas permis de mettre en évidence une interaction entre l'argile et Kollasol, on peut supposer que la molécule de Kollasol peut jouer le rôle de tensio-actif susceptible d'être échangé avec les cations Na^+ de l'espace interfoliaire des smectites et augmenter cet espace, ce qui entraînerait une réduction des charges négatives des feuillets (interactions hydrophobes). Lors de l'expérience de désorption il pourrait y avoir libération des molécules de Kollasol fixés dans l'espace interfoliaire des smectites.

Des interactions électrostatiques pourraient également avoir lieu entre les groupements $-\text{N}^+$ $(\text{CH}_3)_3$ de Kollasol et les OH externes du plan basal de la kaolinite.

Les interactions possibles pour le système [Argile-Colorant RR120-Kollasol] sont représentées sur la figure 62.

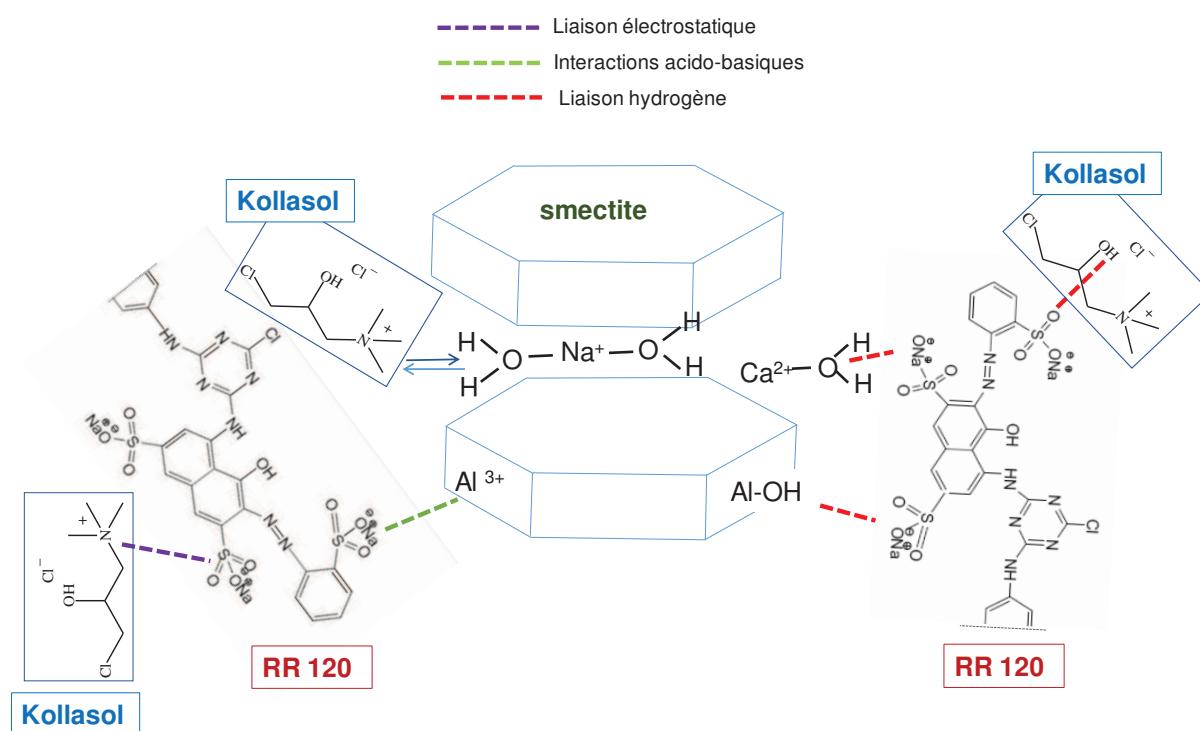


Figure 62 : Représentation schématique des interactions dans le système argile de Fouchana-colorant RR120-additif Kollasol

Interaction argile Fouchana-RR 120-Bactosol

L'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Fouchana est influencée positivement par la présence de l'additif Bactosol. Cette amélioration de l'adsorption pourrait être due :

- aux interactions électrostatiques entre les groupements nitrile (NO_2) (additif Bactosol) et les groupements SO_3^- (colorant RR120). Ces interactions de nature électrostatiques diminuent la charge négative de la molécule du colorant (Figure 63).
- Aux interactions par pont hydrogène entre les groupements SO_3^- (colorant RR120) et les groupements hydroxyles (Bactosol).

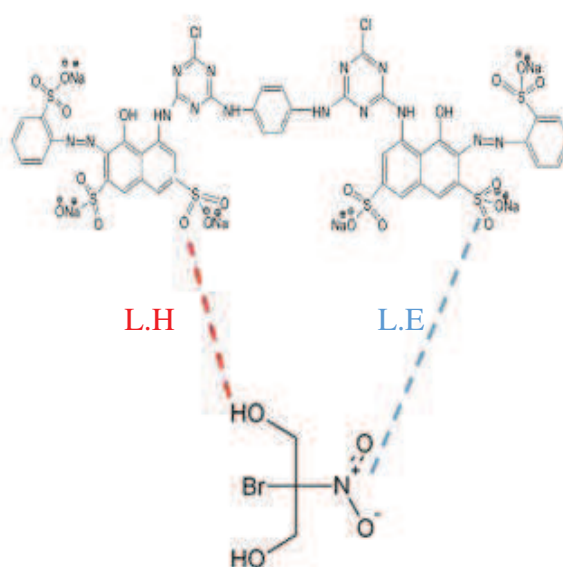


Figure 63 : Représentation schématique des interactions -colorant RR 120-Bactosol

- Comme dans le cas de Kollasol il pourrait y avoir interaction de la molécule de Bactosol avec l'argile. Bactosol peut jouer le rôle de tensio-actif susceptible d'être échangé avec les cations Na^+ de l'espace interfoliaire des smectites et augmenter cet espace ce qui entraîne une réduction des charges négatives des feuillets (interactions hydrophobes). Il pourrait également former des liaisons électrostatiques entre les groupements nitrile (NO_2) et les OH externes de la kaolinite.

Le spectre IR met en évidence des interactions argile-Bactosol et argile-RR 120. Ceci indiquerait qu'il y a compétition entre le colorant et Bactosol sur les sites d'adsorption de

Caractérisation du processus d'adsorption du colorant RR 120 sur les argiles en présence d'additifs

l'argile. Bactosol, tout comme Kollasol et CHT Catalase, a un rôle de neutralisation des charges négatives du colorant et favorise le renforcement des liaisons argile-colorant.

Cependant, les expériences de désorption montrent que le colorant est encore moins bien retenu qu'en présence de Kollasol. Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le système [Argile-Colorant RR120-Kollasol], l'action fortement polarisante des molécules d'eau pourrait provoquer une rupture de certaines liaisons colorant-Bactosol, annuler l'effet de neutralisation des charges négatives et augmenter l'effet de répulsion colorant-argile. Les spectres IR ayant permis de mettre en évidence une interaction argile-Bactosol, la deuxième hypothèse d'un échange lors de la désorption pourrait également être émise.

Les interactions possibles pour le système Argile-Colorant RR120- Bactosol sont représentées sur la figure 64.

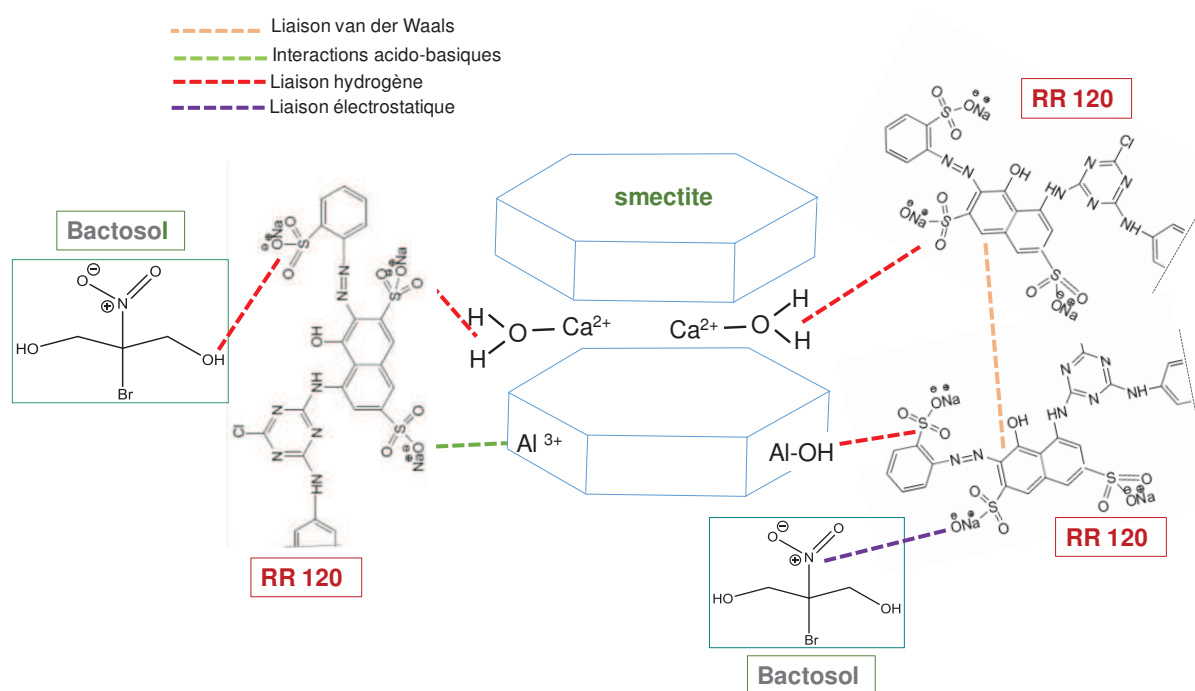


Figure 64 : Représentation schématique des interactions dans le système argile de Fouchana-colorant RR120-additif Bactosol

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'influence des produits chimiques auxiliaires, présents dans les effluents des teintureries, sur le processus d'adsorption des colorants par l'argile naturelle. La perspective à long terme est l'utilisation des argiles naturelles non modifiées, dans la dépollution des effluents teinturiers.

Dans cette étude qui est la première sur ce sujet inédit, il s'agissait de comprendre comment interagissent les colorants avec les additifs dans l'effluent, puis avec l'argile lors de la décoloration, et de décrire les processus potentiels mis en jeu lors de ces interactions.

Dans un premier temps, l'efficacité de décoloration de deux argiles naturelles a été testée sur des effluents totaux et sur des effluents synthétiques.

Dans un deuxième temps, des argiles de natures différentes ont été choisies comme adsorbants de colorants, et leurs propriétés de surface ont été examinées avant et après adsorption. L'étude des interactions argile-colorant s'est faite à partir des différents résultats d'adsorption d'un colorant anionique rouge (RR 120) et d'un colorant neutre bleu (DB 291), en présence et en l'absence d'additifs de différentes natures, et en utilisant des techniques de spectrométrie infra-rouge et de masse, la zétamétrie, et la modélisation des isothermes d'adsorption.

Les principaux résultats issus de ce travail sont résumés comme suit :

1. Les résultats des expériences de traitement d'effluents réels de l'industrie textile menées ici, rejoignent ceux de travaux précédents, et confirment que les argiles naturelles sont efficaces dans la décoloration, et dans la réduction de la plupart des paramètres physico-chimiques de ces effluents. Des argiles naturelles non traitées et non modifiées sont donc capables de décolorer ces effluents chargés en colorants et sont des matériaux adsorbants prometteurs pour leur traitement.

2. Les expériences d'adsorption sur les effluents synthétiques montrent que les colorants en présence des additifs sont plus efficacement fixés sur le matériau argileux contenant un mélange de smectite et de kaolinite (argile de Fouchana) par rapport à un mélange de kaolinite et d'illite (argile de Tabarka). L'adsorption est favorisée par les conditions physico-chimiques régnant dans les effluents, à savoir une force ionique et un pH élevés, de même que par la présence des auxiliaires de teinture de nature enzymatique.
3. L'étude comparative de l'adsorption d'un colorant anionique (RR 120) par l'argile de Fouchana naturelle et modifiée organophile, montre qu'en l'absence d'additifs, c'est l'argile organophile qui fixe le plus de colorant. En revanche, en présence des additifs, il y a une réduction des quantités adsorbées alors que l'inverse est observé avec l'argile non modifiée. Par ailleurs, la séparation de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ de l'argile n'est pas un paramètre déterminant pour l'efficacité d'adsorption. En d'autres termes un matériau argileux brut non traité présente des qualités intéressantes d'adsorption de colorant anionique d'un effluent.
4. L'étude des systèmes argile-colorant indique que l'argile constituée principalement de smectite adsorbe le colorant neutre DB 291 de façon plus efficace que les argiles riches en kaolinite, alors que l'inverse est observé avec le colorant anionique. Une force ionique élevée et un faible pH, améliorent l'adsorption. L'adsorption est spontanée et réalisable à température ambiante, mais rendue plus difficile par une augmentation de température. Les molécules de colorant forment une monocouche sur les surfaces des adsorbants.
5. L'étude des systèmes argile-colorant-additif montre un effet de l'additif différent suivant sa nature, la nature du colorant, et le type d'argile dominante. Un additif non ionique favorise l'adsorption du colorant neutre mais pas du colorant anionique. Comme dans le cas des expériences menées avec des effluents synthétique, on observe que les additifs de nature enzymatique augmentent l'adsorption des colorants alors que d'autres ont un effet limitatif. Toutefois, l'adsorption est améliorée dans tous les cas, lorsque tous les additifs sont mélangés.

6. Le sable n'est pas efficace dans l'adsorption des colorants anionique et neutre étudiés ici, mais le taux d'adsorption est amélioré en présence d'additifs, comme pour les argiles.
7. Les expériences de désorption montrent que la quantité de colorant désorbé varie suivant la nature de l'additif enzymatique : en présence de l'additif enzymatique CHT Catalase, la désorption est faible, en revanche le colorant est plus faiblement retenu en présence d'un autre additif enzymatique Bactosol, ce qui indique des interactions et des forces de liaison différentes suivant l'additif ajouté lors de l'adsorption. Le colorant est fortement retenu par les argiles lorsque tous les additifs sont associés lors de l'expérience d'adsorption, ce qui indiquerait un effet conjugué positif de certains additifs dans l'établissement de fortes liaisons entre l'argile et le colorant.
8. L'analyse par spectrométrie de masse du surnageant après adsorption du colorant RR 120 sur la kaolinite standard KGa-2 montre que le processus d'adsorption dans le système étudié n'a probablement pas d'action de dégradation de la molécule de colorant. Ces études doivent être poursuivies pour vérifier la reproductibilité des mesures et être étendues à d'autres systèmes, notamment en présence d'additifs.
9. Les interactions proposées pour une sélection de systèmes argile-colorant-additif sont les suivantes :

Interaction argile de Fouchana-RR 120

L'adsorption du colorant rouge RR 120 pourrait s'expliquer par les interactions de natures différentes :

- des interactions par liaison hydrogène entre les groupements SO_3^- du colorant avec les groupements hydroxyles des couches octaédriques de l'argile et avec les cations Ca^{2+} hydratés de l'espace interfoliaire dans le cas de la smectite
- des interactions acido-basiques au niveau des bordures des feuillets entre Al^{3+} (acide de Lewis) et les groupements SO_3^- du colorant (base de Lewis)
- des interactions de type van der Waals entre les molécules de colorant fixés par les cations Ca^{2+} et celles adsorbées à la surface de l'argile.
- Des interactions par liaison hydrogène entre les groupements SO_3^- du colorant et les groupements acides de surface au niveau des plans OH externes de la kaolinite

Interaction argile de Fouchana-RR 120-CHT Catalase

Dans le cas d'une matrice [argile de Fouchana-RR120-CHT Catalase] les interactions colorant-additif possibles ou attendues sont des interactions électrostatiques, par pont hydrogène, ou de type van der Waals.

- Le déplacement par conjugaison intramoléculaire du doublet électronique de l'azote (additif CHT Catalase) crée des charges positives qui favorisent l'attraction électrostatique des groupements SO_3^- (colorant RR 120)
- Le groupement SO_3^- (colorant RR 120) peut également être lié par pont hydrogène avec le groupement N-H (additif CHT Catalase).
- Ces interactions colorant-additif CHT Catalase tendent à neutraliser la charge négative du colorant et par conséquent induisent l'affaiblissement des répulsions colorant-colorant et un renforcement des liaisons argile-colorant. La molécule de CHT Catalase étant de grande taille, des fixations simultanées via différentes interactions pourraient avoir lieu avec le colorant.
- Les groupements SO_3^- d'une même molécule de colorant sont également susceptibles de former des liaisons hydrogène avec d'une part $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}^{2+}$ (espace interfoliaire des smectites), $\text{Al}-\text{OH}$ ou Al^{3+} d'autre part, et les groupements acides de surface au niveau des plans OH externes de la kaolinite.

Interaction argile de Fouchana-RR 120-Bactosol

L'adsorption du colorant RR120 par l'argile de Fouchana est influencée positivement par la présence de l'additif de type enzymatique Bactosol. Cette amélioration de l'adsorption pourrait être due :

- Aux interactions électrostatiques entre les groupements nitrile (NO_2) (additif Bactosol) et les groupements SO_3^- (colorant RR 120). Ces interactions de nature électrostatique diminuent la charge négative de la molécule du colorant.
- Aux interactions par pont hydrogène entre les groupements SO_3^- (colorant RR 120) et les groupements hydroxyles (Bactosol).
- Bactosol peut jouer le rôle de tensio-actif susceptible d'être échangé avec les cations Na^+ de l'espace interfoliaire des smectites et augmenter cet espace, ce qui entraîne une réduction des charges négatives des feuillets (interactions hydrophobes).

- Il pourrait également former des liaisons électrostatiques entre les groupements nitrile (NO_2) et les OH externes de la kaolinite.
- Contrairement à CHT Catalase, la molécule de Bactosol est petite, ce qui réduit la possibilité de fixations simultanées avec le colorant via différentes interactions. L'action fortement polarisante des molécules d'eau pourrait, lors de l'expérience de désorption, provoquer une rupture de certaines liaisons colorant-Bactosol, annulant l'effet de neutralisation des charges négatives et augmentant l'effet de répulsion colorant-argile. Une autre raison pourrait être invoquée : Bactosol peut jouer le rôle de tensio-actif susceptible d'être échangé avec les cations de l'espace interfoliaire des smectites en induisant une réduction des charges négatives des feuillets (interactions hydrophobes). Lors de l'expérience de désorption il pourrait y avoir libération des molécules de Bactosol fixés dans l'espace interfoliaire des smectites.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses car il s'agit:

- de confirmer les hypothèses d'interaction des systèmes argile-colorant et argile-colorant-additif par des études en spectroscopie RMN en complément de la spectroscopie infra-rouge.
- de vérifier le degré de dégradation des colorants après adsorption, par des analyses complémentaires et plus poussées du surnageant par spectrométrie de masse.
- d'étendre l'étude à d'autres systèmes argile-colorant-additif de façon à pouvoir déterminer les associations d'espèces argileuses les plus adaptées à tout type d'effluent et de mélange de colorants et additifs. Cette polyvalence est à chercher dans l'optique d'une applicabilité de la décoloration des effluents à un niveau industriel.
- de trouver des procédés hybrides incluant l'adsorption par l'argile, permettant de s'atteler à la fois au problème décoloration mais aussi de réduction de la salinité des effluents, qui est un autre facteur limitant de la réutilisation des eaux traitées dans l'irrigation.

A

Adamson I.Y.R., Bowden D.H., (1978)-The type II cells as progenitor of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Lad. Invest* 30, 35-42.

Afnor, (1989)- 3^e édition, Paris La Défense, "Couleur colorimétrie", recueil de normes françaises.

Ahmad H., Afzal M., Saleem M., Hassany S.M., (1995) - Development of methods for the removal of dye using metal-doped alumina catalysts, *Adsorption Science and Technology* 12, 139-149.

Alkan M., Demirbas O., Celikçapa S., Dogan M., (2004)- Sorption of acid red 57 from aqueous solution onto sepiolite- *Journal of Hazardous Materials B* 116, 135–145.

Al Ghouti M., Khraisheh M., Allen S., Ahmad M., (2003) - The Removal of Dye from Textile Wastewater: A Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth, *Journal of Environmental Management* 69, 229-238.

Ali M., Sreekrishnan T.R., (2001)-Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Advances in Environmental Research*, 5 (2), 175-196.

Allen M. P., Tildesley D. J., (1986) - Computer Simulation of Liquids » Oxford Science Publications.

Amacher M. C., Henderson R. E., Breithaupt M. D., Seale C. L. and La Bauve J. M., (1990) -Unbuffered and buffered salt method for exchangeable cations and effective Cation. Exchange Capacity. *Soil Science Society of America Journal*; 54, 1036-1042.

Amalric L., Guillard C., Blanc-Brude E., Pichat P., (1996) - Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density hydrophobicity and polarizability properties *Water Research* 30, 1137-1142.

Annadurai G., Ruey S. J., Duu J. L., (2002)-Use of Cellulose-Based Wastes for Adsorption of Dyes From Aqueous Solutions, *Journal of Hazardous Materials* 92, 263-274.

Attia A. A., Girgis B. S., Khedr S. A., (2003)-Capacity of Activated Carbon Derived from Pistachio Shells by H₃PO₄ in the Removal of Dyes and Phenolics, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 78, 611-619.

Avom J., Ketcha J., Matip M.R.L., Germain P., (2001)
Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, université de Yaoundé Cameroun African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 2, No.2, décembre, pp:1-7.

B

Bassompierre C., (2007)- Procédé à boues activées pour le traitement d'effluents papetiers", Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble.

Baskaralingam P., Pulikesi M., Elango D., Ramamurthi V., Sivanesan S., (2006) - Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials* B128, 138-144.

Barrow G. M., (1996)- Physical Chemistry-sixth edition, McGraw-Hill Companies, 910 pages.

Bagshaw S. A., Cooney R. P., (1993)- "FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species", *Chemistry of Materials*, Vol. 5, 1101-1109.

Bannister F., (1943) - Brammalite (sodium-illite) a new mineral from Liandébie, South Wales. *Miner. Mag.*, 26, pp. 304-307.

Bagane M., Guiza S., (2000)- Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Science des Matériaux* ; 25, 615-626.

Benbekhma A., (2008)- Influence de l'ennoblissement des articles de coton sur le dégagement du formaldéhyde". Thèse de Doctorat Université M'hamed Bougara Boumerdes.

Bereket G., Aroguz A.Z., Ozel M.Z., (1997)- Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 187, 338-343.

Brevet, (1999)- APG-RCC : PCT / FR 99 / 00748 du 31 mars.

Bhattachary . A.K, Venkobachar. C, (2010)- Physiological stress during hot weather months over Kolkata, West Bengal", *Proc. Biodiversity, Water Resources and Climate Change Issues, Kalyani University, 2010, pp. 110-115.*

Bouzaida I., Ferronato C., Chovelon J.M., Rammah M.E., Hermann J.M., (2004) - Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168, 23-30

Blanco J., Malato S., Fernández P., Vidal A., Morales A., Trincado P., Oliveira J.C., Minero C., Musci M., Casalle C., Brunotte M., Tratzky S., Dischinger N., Funken K. H., Sattler C., Vincent M., Collares-Pereira M., Mendes J.F., Rangel C.M., (1999) -

Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications. *Solar Energy* 67 (4-6), pp. 317-330.

Bouchet A., Sammartino S., (2002) -Caractérisation minéralogique de six échantillons de minéraux du commerce", Rapport d'analyses ERM 02-173 AB 273.

Bojan M., Jand Steele W. A., (1998) - Carbon 36, 10, 1417.

Bouregghda M. M., (2008)-Valorisation d'un déchet alimentaire : le marc de café, transformé en charbon actif. Etude des oncomportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles", thèse de Magister, université M'Hamed Bougara.

Boast D. A., (1988) -large-scale chromerecoveryfromchromewashliquors journal AmericanLeatherChemistsAssoc., 83, 17-23.

Boudrant J., Corrie. G., Coulet P., (1994)-Capteursetmesuresenbiotechnologie", Lavoisier. Paris :s.n.

Boubarka Z., Kacha S., Kameche M., Elmalehc S., Derriche Z., (2005) - Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, *Journal of Hazardous Materials* B119, 117–124.

Bouras O., (2003)- Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France.

Bousher A., Shen X., Edyvean R. G. J., (1997)-Removal of Coloured Organic Matter by Adsorption onto Low-Cost Materials," *Water Research* 31, 2084-2092.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., (1938) - *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309.

Brindley G. W., Brown G., (1980) - Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification. Mineralogical Society Monograph NO. 5. Mineralogical Society, London.

Brindley G. W., (1966)- Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, *Clay and Clay Minerals*, 14, 27-34.

Bultel F., (2001)- Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels. Thèse de doctorat l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.

C

Caillère S., Hénin S., Rautureau M., (1989) - Clay mineral for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

- Caillère S., Hénin S., Rautureau M., (1982)-** Minéralogie des argiles Tomes 1 et 2 Paris : Masson.
- Calvet R., Terce M., Arvieu J. L., (1980)-** Mise au point bibliographique. Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Ann. Agromique*; pp, 427.
- Cengiz S., Çavaş L., Yurdakoç K., (2012) -** Bentonite and sepiolite as supporting media: Immobilization of Catalase, *Applied Clay Science* 65–66, 114–120.
- Charles F., Base J., Robert E.M., (2006) –**The Hydrolysis of cations. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley&Sons, NewYork. London.Sydney.Toronto.
- Chen J.P., Wang L., (2004) -**Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors *Chemosphere* 54, 397-404.
- Cho. B. P; Yang. T; Blankenship. L. R. et al., (2003).** Synthesis and characterization of Ndemethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chem. Res. Toxicol*; 16, 285-294.
- Chakir A., Bessiere J., ElKacemi K., Marouf B.,(2002)-**A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46.
- Chun H., Yizhong W., Hongxiao T., (2000) -** Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere* 41, 1205-1209.
- Costa C.A., Rodrigues A.E., (1982)-**Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface. Ed., Elsevier Sci. PubliherCompa. Amestrdam.
- Combes. R. D; Haveland-Smith. R. B., (1982)-**A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/ Reviews in genetic toxicology*; **98**, 101-243.
- Cunningham J., Al-Sayyed G., Srijaranai S., (1994) -** Adsorption of model pollutants ontoTiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water. Aquatic and surface photochemistry Chapter 22, CRC Press.
- Cunningham J., Sedlak P., (1993)-**In: photocatalytic purification and treatment of water and air. Ollis. D. F and Al Ekabi. H (Editors), Elsevier Science Publishers B. V.
- Cunningham J., Al-Sayyed G., Chem J., (1990) -**Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1-Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86, 3935-3941.

D

Davies G. M., Seaton N. A., (1999) – development and validation of pore structure models for adsorption in activated carbons, *Langmuir*, 15, 6263.

Davis J.A., Kent D.B., (1990) –Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In *Mineral. Water interface geochemistry* (ed.M.F.Hochella Jr.etA.F.White), Mineral.Sot. America. pp. 177.260.

Davis J. A., (1978)- Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid and interface Sci.* 63, N° 3, 480-499.

Damour A.,Salvetat D., (1847) - Analyses sur un hydrosilicate d'aluminium trouvé à Montmorillon (vienne). *Ann. Chim. Phys., Sér.3*, 21, pp. 376-383.

Demirbas Ö., Alkan M., Demirbas A., (2013) - Surface properties of Catalase and casein on kaolinite and design of experiments, *Microporous and Mesoporous Materials* 172, 151–160

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*, 250 , 379-393

Decarreau A., (1990)- (ouvrage collectif sous la direction de), "Matériaux argileux : structure, propriétés et applications, Société Française de Minéralogie et Cristallographie, pp.821, Paris.

DíazGómez-Treviño A.P., Martínez-Miranda V., Solache-Ríos M.,(2013) - Removal of remazol yellow from aqueous solutions by unmodified and stabilized iron modified clay - *Applied Clay Science* 80–81 , 219–225.

Dinçer A. R., Günes Y., Karakaya N., (2007) - Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*; 141, 529–535.

Dixon J. B., Weed S. B., (1977) - *Minerals in Soil environment*, Published by Soil Science Society of America, Madeson, Wisconsin, U.S.A.

Drists V. A., Tchoubar C., (1990)- "X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons", Springer-Verlag, pp. 371, Berlin.

Dumitriu D., Bally A.R., Ballif C., Schmid P.E., Sanjines R., Lévy F., Parvulescu V.I., (2000)-Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.25, No.2-3, 83-92.

Dubin M.M., Radushkevich L.V., (1947) - The equation of the characteristic curve of activated charcoal. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **55**:327-329.

Dzombak A., Morel M.M., (1990) - Surface complexation modeling: Hydrous ferric Oxide. Wiley.

Donzé J.J., (2008) - Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350.

E

Edeline F. (1998) - L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège.

Errais E., (2011) - Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Ph. D. Thesis Strasbourg University, France.

Elmoubarki R., Mahjoubi F.Z, Tounsadi H., Moustadraf J., Abdennouri M., Zouhri A., ElAlbani A., Barka N., (2015) - Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industry* 9, 16–29.

Elsherbiny (2013) - Adsorption kinetics and mechanism of acid dye onto montmorillonite from aqueous solutions: Stopped-flow measurements- *Applied Clay Science* 83–84, 56–62.

Errais E., Duplay J., Darragi F., M'Rabet I., Aubert A., Huber F., Morvan G., (2011) – Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275, 74–81.

Elsass F., (2005) - Minéralogie des argiles de sols: structure, altération, réactivité. Mémoire, d'habilitation à diriger les recherches. Université Louis Pasteur, Strasbourg, p 137.

Elovich S.Y., Larionov O.G., (1962) – Translated from Izv estiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk, **2**, 209.

Enriquez R., Pichat P., (2001) - Interactions of humic acid, quinoline and TiO₂ in water in relation to quinoline photocatalytic removal. *Langmuir*, 17: 6132-6137.

Eslinger E., VandPeaver D. R., (1988) - Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

F

Farmer V.C., Russell J.D., (1964) - The infra.red spectra of layer silicates, *Spectrochim. Acta* 20, 1149–1173.

Fernandes. C; Lalitha. V. S; Rao. K.V.K., (1991). Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neo-plastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis*; 12, 839-845.

Filho G. M. R., Silva V. L., Neto J. F. L., Silva A. D., Silva G. L., Benachour M., Duarte M. M. L.,(2012) - Kinetic adsorption study of textile dye “Reactive yellow BF-4G 200%” through adsorption using natural and activated smectite clays- *SCIENTIA PLENA VOL. 8, NUM. 7* , www.scientiaplenua.org.br.

FreundlichH., (2000) -Kapillarchemie. AkademischeVerlagsgesellschaftLeipzig.

G

Garg V. K., Gupta R., Yadav A. B., Kumar R., (2003) - Dye Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Treated Sawdust, *Bioresource Technology* 89, 121-124.

Galindo C., Jaques P., Kalt A., (2001) - Photochemical and photocatalytic degradation of an indigolid dye: a case study of acid blue 74. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 47-56

Giles C.H., Macewan T.H., Smith D., (1960) -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* 3973-3993.

Glaeser R., (1953)- Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de doctorat d'état, Université Paris VI.

Govindaraju K., (1965)- Dosage des éléments majeurs des roches silicatées par spectromètre photoélectrique avec quantomètreALR. *Bull. Soc. Fraç Ceram*; 65, 24.43.

Gürses A., Dogar C., Yalcin M., Acikyildiz M., Bayrak R., Karaca S., (2006)-The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*; 13, 217–228.

Guivacrch E.Z., (2004)- Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée

Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato J., Blanco J., Manuel I., Maldonado Herrmann J.M., (2003) - Solar efficiency of a new deposited titaniaphotocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 319–332.

Guillard C., Disdier J., Herrmann J.M., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., (2002)-Serie Ponencias, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed (Madrid) 59-66.

Grégorio C., Pierre-Marie, (2007) - Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies, *Progress in Polymer Science*.

Grim R. E., Bray R. H., Bradley W. F., (1937) - The mica in argillaceous sediments. *American Mineralogist* 22, pp. 813-829.

Grim. R. E., (1968)-Clay Mineralogy, Mc Graw-Hill, New York, 2nd Edition, 596 p.

Guinier A., (1964) -Théorie et technique de la radio. Cristallographie. Dunod, Paris, p740.

Grim R., (1953) - Clay mineralogy, Mc Graw. Hill book Company', New York.

H

Hamdaoui O., Naffrechoux E., (2007)-Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, *Hazardous Materials*, 147, 401-411.

Hassanzadeh A., Zeini. Isfahani A., Habibi M.H., (2006) - Molecular exciton theory calculations based on experimental results for Solophenyl red 3BL azo dye-surfactants interactions, *Spectrochimica Acta Part A* 64, 464-476.

Harris R. G., Wells J. D., Johnson B. B., (2001)- Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces- - *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180 , 131-140.

Hall R.J., Bendfeldt P., Obee T.N., Sangiovanni J.J., (1998) -Computational and experimental studies of UV/titaniaphotocatalytic oxidation of VOCs in honeycomb monoliths *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 3, 243-252.

Halsey G., (1948) -Physical Adsorption on non-uniform surfaces, *Journal of Chemical Physics*, 16:931-937.

Harkins W.D., Jura E.J., (1944) -The decrease of free surface energy as a basis for the development of equations for adsorption isotherms; and the existence of two condensed phases in films on solids, *Journal of Chemical Physics* , 12:112-113.

Hendershot W. H., Duquette M., (1986)-A simple Barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Science Society of America Journal*; 50, 605-608.

Higarashi M.M., Jardim W.F., (2002) - Remediation of pesticide contaminated soil using TiO_2 mediated by solar light, *Catalysis Today* 76, 201–207.

Henze M., (2001) - Wastewater treatment-Biological and chemical processes, ed, Springer.

HoY.S., McKay G., (1998) – Kinetic model for lead(II) sorption onto peat. *Advertising Science and Technology*; 16: 943–55.

Holtzapff T.,(1985)- Les Minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination, Société Géologique du Nord.

Hrenovic J., Ivankovic T., (2007)-Toxicity of anionic and cationic surfactant to *Acinetobacter junii* in pure culture. Central European, *Journal of Biology* 2 (3), 405–414.

J

Janos P., Michakel P., Turex P., (2007) - Sorption of ionic dyes onto untreated low-rank coaloxihumolite: a kinetic study, *Dyes and Pigments*, 74(2), 363-370.

Jermouni S.,(1996)-

Contribution à l'étude de la résistance aux chromes des bactéries, isolées des rejets de tannerie de la ville de Fes. Thèse de 3^{ème} Cycle, Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fes.

K

Krishn B.S., Murty D.S.R., Prakash B.S., (2000)- Thermodynamics of Chromium(VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay, *Journal of Colloid and Interface Science* 229, 230–236.

Karaoglu M. H., Doğan M., Alkan M.,(2010) - Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. - *Desalination* 256, 154–165.

Kamel M.M., Zawahry El. M.M., Ahmed N.S.E., Abdelghaffar F., (2011)- Ultrasonic dyeing of cationized cotton fabric with natural dye, Part 2: Cationization of cotton using Quat 188, *Industrial Crops and Products* 34 , 1410– 1417.

Kacha S., (2003)-Traitement des eaux résiduaires colorées par la bentonite et le poly-hydroxyde d'aluminium. Réaction et séparation liquide-solide. Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Sidi Bel. Abbès, Algérie.

Kaoua F., Gaid A., Ait Amar H., (1987)- Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur différents types d'argiles kaolinitiques, *Bulletin de la Société chimique de France*, 4, 581-587.

Khan Tabrez A., Khan Equbal A., Jahan S.,(2015)- Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Applied Clay Science*.

Khan S.A., Rehman R., Khan M.A.,(1995)-Adsorption of chromium(III),chromium (VI) and silver(I) on bentonite,*Waste Management*,15:271–282.

Kipling J.J., Wilson R.B., (1960) - Adsorption of methylene blue in the determination of surface area, *Journal of Applied Chemistry*, VI 10, 109.113.

Kosmulski M., (2009) –Surface charging and points of zero charge.Vol145 de Surfactant science series CRC Press, p1064.

Koumanova B., Peeva P., Allen S. J., Gallagher K. A., Healy M. G., (2002) - Biosorption from Aqueous Solutions by Eggshell Membranes and *Rhizopus oryzae*: Equilibrium and Kinetic Studies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 539-545.

Kumar M., Chinta S.K., Kumar. D., (2013) - Adsorption and thermodynamic study of pigment dyeing on cationised cotton, *International Journal of Fiber and Textile Research*. Available online at <http://www.urpjournals.com>.

L

Laughlin, R. G., (1994)- The aqueous phase behaviour of surfactants.

Langmuir I., (1916) –The constitution and fundamental properties of solid and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 38:2221-2295.

Lin H.F., Ravikrishna R., Valsaraj K.T., (2002) - Reusable adsorbents for dilute solution separation- Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute waste water streams using titania as a photocatalyst," *Separation and Purification technology*, 28, 87-102.

Leonard L., (1980) –Carcinogenicity and mutagenicity of chromium. *Mutation Research* , 76,227-239

Lietard O., (1977)- These docteur ès-sciences, Nancy.

Lim C.H., Jackson M.L., (1986) – Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating, *Clays and Clay Minerals*, 34, 346-352.

Lopez A., Iguaz A., Esnoz A., Virseda P.,(2000)-Thin Layer Drying Behaviour of VegetableWastesFromWholesaleMarket',*DryingTechnology*,18,995- 1006.

Lyva-ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-coronado R.M., Mendoza-Barron J., (1995) - Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 64-67.

Li Z., Bowman R.S., (2001) - Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite, *Water Research* 35 (16) 3771–3776.

M

Macounova K., Krysova H., Ludvik J., Jirkovsky J., (2003) - Kinetics of photo-catalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particles, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, 273–282.

Malato S., Blanco J., Caceres J., Fernandez-Alba A.R., Aguera A., Rodriguez A., (2002) - Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catalysis Today*, 76, 209-220.

Masschelein W.J., (1996) - Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. CEBEDOC SpA, Liège.

Mathew R., Khan S.U., Agric J., (1996) - Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents, *Food Chemistry*, 44, 3996-4000.

Mancuso T.F., (1991) - Consideration of chromium as an industrial carcinogen. Int. Conf. Heavy Metals Environment. Toronto, Ont., Canada, 27-31, 343-356.

Mantin I., Glaeser R., (1960) - Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. *Bull. Gr. Fr. Argiles*, 12, 83-88.

McKay G., Otterburn M. S., Sweeney A. G., (1981) - Surface mass transfer processes during colour removal from effluent using silica, *Water Research Vol 15*, 327-331.

McKay G., Otterburn M. S., Sweeney A. G., (1980) - The removal of colour from effluent using various adsorbents IV-silica: equilibria and column studies. *Water Research Vol. 14*, 21–27.

Meng Y., Huang X., Wang X., Qian Y., (2002) - Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental Pollution*, 117, 307–313.

Meachels S., (1952) - Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange, *engineering and process development*, vol. 44, N°8, pp. 1922-1929.

Mollah A.H., Robinson C.W., (1996) - Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon-I. Isotherms, *Water Research*, 30, 2901–2906.

Morel (1957)- Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. *Bull Gr. Fr. Argiles* ; 12, 3-8.

Mouguin C., (1928) - Etude des micas au moyen des RX *Bull. Soc. Fr. Miner*, 269, 815-818

N

Naoki NishiyamaN.,Yokoyama T.,(2013)- Does the reactive surface area of sandstone depend on water saturation—The role of reactive-transport in water film,*Geochimica et CosmochimicaActa* 122, 153–169.

Namasivayam C., Thamaraiselvi K., Yamun R.J., (1994) -Removal of paraquat by adsorption on waste Fe(III) / Cr(III) hydroxide. Adsorption Rates and Equilibrium Studies,*Pesticide Science*, 41, 7-12.

Nadeau P.H., Patent U.K., (1985) - N°2 175889A -Natural Resources Development Corporation. London.

Needles H.L., (1986)-Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey.

O

Oladoja N.A., Ademoroti C.M.A., Asia I.O., (2006)- Treatment of industrial effluents using fortified soil-clay,*Desalination* 197 (2006) 247-261.

P

Parra S., Olivero J., Pulgarin C., (2002) - Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension. *Applied Catalysis B*, 36, 75-85.

Panday K.K., Prasad G., Singh V.N., (1986)- Use of wallastonite for the treatment of Cu (II) rich effluents,*Water Air Soil Pollution*, 27, 287–296.

Peiro A.M., Ayllon J.A., Domenech X., (2001)-TiO₂-Photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds, *Applied Catalysis B: Environmental* 30, 359-373.

Percherancier J.P., Chapelon R., Pouyet B., (1995) - Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, 261-266.

Phan K.D., (1974) -Mineralogy des argiles et des phyllosilicates. Cahier école Nat Sup. mine de Paris.105p.

Pédro G., (1994) – Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris. 665.

Pokhrel D., Viraraghavan T., (2004) - Treatment of pulp and paper mill wastewater, *Sci, Total, Environ*, 333 (1-3), 37-58.

Priscila F., Magriotis Z. M, Rossi Marco A.L.S., Resende Ricardo F., NunesCleiton A.,(2015)- Comparative analysis of tropaeolin adsorption onto raw and acid-treated kaolinite: Optimization by Response Surface Methodology. *Journal of Environmental Management* 151, 144-152.

Q

Qian L., QinYan Y., Yuan S., Bao Yu G., Lin F., (2007) - Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K.G.L dye. *Journal of Hazardous Materials*; 147, 370–380.

R

Rana T., Gupta S., Kumar D., Sharma S., RanaM., Rathore V.S., Pereira Ben M.J.,(2004)- Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.

Rashid M.A., Buckley D. E., Robertson K. R., (1992) - Interactions of a marine humic acid with clay minerals and a natural sediment, *Geoderma* 5, 11-27.

Ravina I., Gurovich E., (1977) –Exchange capacity of calcium and sodium as determined by different replacing cations,*Soil Science Society of America Journal*, 41, 319-322.

Robinson T., McMullan G., Marchant R. , Nigam P., (2001)-Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative," *Bioresour. Technol.* 77, 247-255

Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V., (2000) - Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface, *Applied Surface Science*, 167, 51-58.

Rudzinski W., Plazinski W., (2007)-Studies of the Kinetics of Solute Adsorption at Solid/solution Interfaces: on the Possibility of Distinguishing between the Diffusional and the Surface Reaction Kinetic Models by Studying the Pseudo-First Order Kinetics, *Journal of Physical Chemistry . C*, 111, 15100-15110

Rytwo G., Ruiz.Hitzky E., (2003) - Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71, 751.759.

S

Sauer T., Cesconeto G., José H.J., Moreira R.F.P.M., Photochem J., Photobiol A., (2002) -Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149, 147–154

Sauer M.L., Ollis D.F., (1996) - Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaldehyde in humidified air, *Journal of Catalysis* 158, 570-582.

Schroeder P.A.,(2002)-Electrochemical properties of clays. Fitch (Ed.), Clay Minerals Society Workshop Lectures Series, 10, 256.

Sen D.,(2005)-Reference book on chemical engineering, New Age International (P) Ltd, Publishers, New Delhi.

Senkayi A. L., Dixon J. B., Hossner L. R., Kippenberger L. A., (1985) - Layer charge evaluation of expandable soil clays by an alkylammonium method. *Soil Science Society of America Journal*; 49;1054-1060.

Soro N. S., Blanchart P., Aldon L., (2003) - Iron role on mullite formation from kaolin's, *Journal of American Ceramic Society*, 86, 129-134.

Sperandio M., (1998)- Développement d'une procédure de compartimentation d'un eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées", Thèse de Doctorat Génie des Procédés, INSA, Toulouse.

Sparado JT., Gold MH, Renganathan V., (1992)- Degradation of azo dyes by lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 2397-2401.

Sposito G., (1989) - Surface reaction in natural colloidal system. *Chimia*; 43, 169-176.

Sposito. G, (1984)-The Surface chemistry of soils. Oxford University Press, Oxford. Chapitre 3 et 4.

Stafford U., Gray K.A., Kamat. P.V., Varma A., (1993) - An *in Situ* Diffuse Reflectance FTIR Investigation of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol on a TiO₂ Powder Surface. *Chemical Physics Letters*, 205, 55-61.

StummW., (1992) - Chemistry of the solid-water interface: Processes at the mineral water and particle-water interface in natural systems. Wiley Interscience Pub., New York.

Sigg L., Stumm W., Behra P., (2000)- Chimie des Milieux Aquatiques, 3ième édition, Dund, Paris.

Steinberg M., Treuil M., Touray J.C., (1979)-Géochimie, principes et méthodes II, Cristallographie et éléments en traces, Paris:Doin.

T

Tragneg U.K., Suiclan M.T., (1989) - Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water Research* 23 pp 267-273.

Travis C. C., Etnier E. L., (1981) - A Survey of sorption relationships for reactive solutes in soil, *Journal of Environmental Quality* 110, N°1; 8-17.

Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C. F., (2001) - The treatment of pulp and paper mill effluent, *Bioresour, Technol* 77 (3), 275-286.

Tombácz E. et Szekeres M., (2006) -Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science* 34, 105-124.

U

Ur Rehman M. S., Munir M., Ashfaq M., Rashid N., Nazar M. F., Danish M., Han J.I., (2013)- Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical Engineering Journal* 228 54–62.

Unuabonah E.I., Adebawale 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. *Journal of Hazardous Materials* 157, 397–409.

V

Van Olphen H., (1986) - An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience, 1963. Lagaly G., Solid State Ionics, 22, 43-51.

Venkat S. M., Indra D. M., Vimal C. S., (2007) - Use of Bagasse Fly Ash as an Adsorbent for the Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution. Dyes Pigments 73, 269-278.

Velde B., (1995)- Composition and mineralogy of clay minerals, in Velde, B., ed., Origin and mineralogy of clays: New York, Springer-Verlag, pp.8-42.

Vulliet E., (2002)- Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1.

Vimonses V., Lei S., Jin B., Chow C. W.K., Saint C., (2009)- Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo red adsorption by clay materials, *ChemEng J*, 148 (2) ,354–364.

W

Weber W.J., Vanvliet B.M., (1980) - Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire 1.

Wang S., Li H., (2005) - Dye adsorption on unburned carbon - Kinetics and equilibrium, *Journal of Hazardous Materials B126*, 71-77.

X

Xu Y., Langford C.H., (2000)- Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 133 (2000) 67–71.

Y

Yang B., Hao F., Li J., Chen D., Liu R., (2013) - Binding of chrysoidine to Catalase: Spectroscopy, isothermal titration calorimetry and molecular docking studies, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 128, 35–42.

Yener J., Kopac T., Dogu G., (2006) - Adsorption of Basic Yellow 28 from Aqueous Solutions with Clinoptilolite and Amberlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294(2), 255-264.

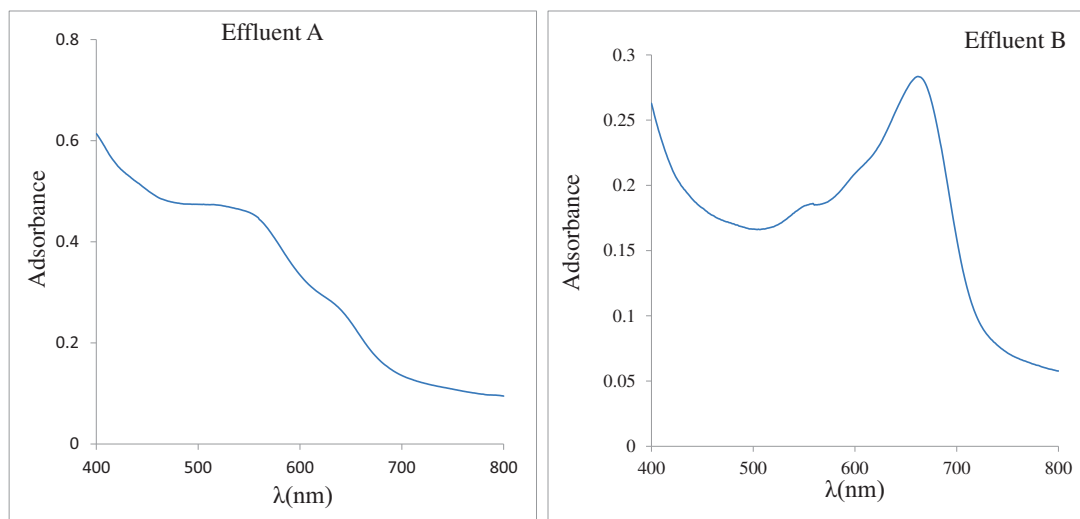
Yoshida H., Okamoto A., Kataoka T., (1993)- Adsorption of Basic Dye on Strongly Chelating Polymer Batch, *Journal of Chemical Engineering Science* 48, 2267–2272.

Z

Zbik M., Smart R.S., Morris G.E.,(2008)-Kaolinite flocculation structure, *Journal of Colloid Interface Science*, 328, 73-80.

Annexe 1 : Caractérisations des effluents avant et après traitement

1. Courbes d'absorbances des effluents



2. Analyses effectuées sur les effluents avant et après traitement

2.1. Détermination de la valeur du pH

Détermination de la valeur du pH selon méthode potentiométrique avec une lecture directe de l'échantillon et sa température.

2.1.1. Mode opératoire

Le pH a été déterminé selon ISO 10523-2008 à l'aide d'un pH-mètre TW 330.

2.1.3. Expressions des résultats

La valeur du pH est arrondie à une décimale près, la température à laquelle le pH-mètre est compensé doit être indiquée.

2.2. Dosage des Matières En Suspension



Figure 1 : Rampe de filtration en acier inox

2.2.1. Principe

- Filtration d'une prise d'échantillon sur filtre de verre
- Séchage du filtre pendant 2 heures à (105 °C)
- Détermination par pesée différentielle de la masse du résidu retenu sur le filtre

2.2.2 Mode opératoire

La mesure de la matière en suspension est déterminée par filtration selon NBN EN 872.

2.3 Expressions des résultats

La teneur en MES exprimé en mg L^{-1} est :

$$\text{MES} = 1000 * (M_2 - M_1) / V$$

M_2 : masse de filtre avant filtration en mg

M_1 : masse de filtre après filtration en mg

V : volume en ml de prise d'échantillon

Acceptation des résultats : $5 \text{ mg} < M_2 - M_1 < 50 \text{ mg}$

2.3.Demande chimique en oxygène (DCO)

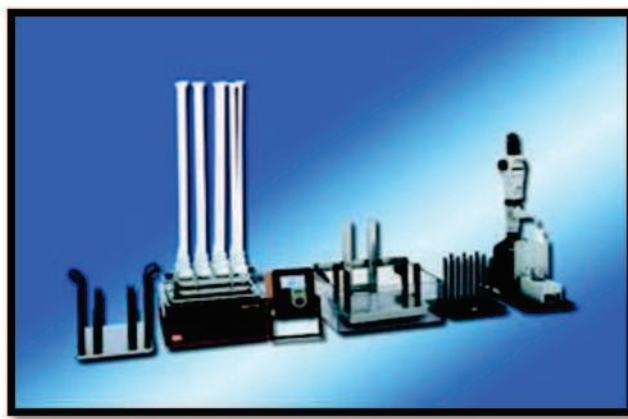


Figure 2 : Unité complète pour l'analyse de la DCO

2.3.1. Principe

C'est une ébullition à reflux, d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de bichromate de potassium sulfate d'argent jouant le rôle de catalyseur d'oxydation de bichromates avec une solution de titration de sulfate de fer(II) et d'ammonium. Le calcul de la DCO se fait en se basant sur la quantité de bichromate de potassium réduite. La

valeur maximale de la DCO pouvant être déterminée dans les conditions opératoires définies sur un échantillon non dilué est de 700 mg L⁻¹.

2.3.2. Mode opératoire

Ce paramètre est déterminé par titrimétrie selon la norme NF T 90-101, Février 2001

2.3.3. Expressions des résultats

La demande chimique en oxygène, DCO exprimée en milligrammes d'O₂ par litre, est donnée par la formule :

$$DCO = 8000 * C * (V_b - V_E) / V_{max} * F$$

Avec :

$$C = 0,12 * 10 / T$$

8000 : facteur de conservation relatif à l'oxygène

T : volume en ml de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium utilisé pour le témoin

V_{max} : volume maximale de l'échantillon : 10 mL

V_b : volume en ml de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium utilisé pour l'échantillon

f : facteur de dilution éventuelle

2.4. Demande Biologique en Oxygène (DBOn)



Figure 3 : Oxymètre

2.4.1. Principe

On prépare une prise d'échantillon diluée avec une eau de dilution enrichie en oxygène dissous etensemencée par des micro-organismes, ensuite on mesure la quantité d'oxygène (C1) dans un flacon rempli au premier jour. On incube pendant 5 ou 7 jours notre échantillon et ce dans l'obscurité, et en le maintenant dans une enceinte. Puis on mesure la quantité d'oxygène (C2) après n jours (n =5 ou 7) et on détermine la consommation d'oxygène exprimée en mg O₂ L⁻¹.

2.4.2. Mode opératoire

Elle est déterminée par électrochimie, méthode de dilution, ajout d'un agent bloquant la nitrification et incubation 5 ou 7 jours, selon ISO 5815 (2003).

2.4.3. Expressions des résultats

Le calcul du volume de la prise d'essai se fait comme suit

$$V_e: O_2/4 /DBO_n \text{ prévue } *1000$$

Avec :

V_e : prise d'essai de l'échantillon (mL)

O₂ : oxygène dissous du premier jour du blanc

DBO_n prévue : calculée à partir de la DCO

Le calcul de la DBO:

Les teneurs en oxygène dissout sont mesurées avant et après incubation pour (l'échantillon, le blanc et le matériau de référence)

Le calcul de la DBO₅ se fait en appliquant la formule suivante :

$$DBO_5 = F (C1-C2) - (F-1)*(C3-C4)$$

Avec C1 : concentrations en O₂ de la dilution au jour 0

C2 : concentrations en O₂ de la dilution au jour 5

C3 : concentrations en O₂ du blanc au jour 0

C4 : concentrations en O₂ du blanc au jour 5

2.5. Phosphore



Figure 4 : Spectrophotomètre UV visible

2.5.1 Principe

- Minéralisation de l'échantillon à l'aide de persulfate et à 120°C environ qui consiste à transformer des nombreux composés organophosphorés en ortho phosphates.
- Ces ions d'ortho phosphates réagissent avec une solution acide contenant des ions molybdate et antimoine pour former un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate.
- Le complexe obtenu sera réduit par acide ascorbique afin d'obtenir un complexe de molybdène fortement coloré en bleu.
- L'absorbance mesurée permet de déterminer la concentration en ortho phosphate présente dans l'échantillon.

2.5.2 Mode opératoire

Le dosage du phosphore se fait à l'aide du molybdate d'ammonium par la méthode colorimétrique, selon : ISO 6878 Juin 2004.

2.5.3 Expressions des résultats

$$T = C * V_{\max} / PE$$

Avec

T : teneur finale mgP L⁻¹

C : la lecture sur le logiciel en mgP L⁻¹

V_{max} : le volume maximal (50 ml)

PE : la prise d'essai en mL

2.6. Dosage de l'azote kjeldahl

2.6.1 Principe

Minéralisation à 350°C de l'échantillon en milieu acide en présence de sélénium comme catalyseur et du sulfate de potassium (élévation du point d'ébullition). Elle consiste à transformer l'azote organique en azote ammoniacal (sulfate d'ammonium)

- Transformation du sulfate d'ammonium en hydroxyde d'ammonium
- Distillation dans une solution d'acide borique indicateur
- Titration de l'ammoniac avec de l'acide chlorhydrique

2.6.2. Mode opératoire

Le dosage de l'azote Kjeldahl est déterminé par la méthode après minéralisation au sélénium
Selon NF EN 25663 ISO 5663 – Janvier 1994.

2.6.3. Expressions des résultats

$$[C] \text{mgN/l} = (V1 - V0) * C * 14,01 * 1000 / P . E.$$

V0 : volume en ml, de HCl utilisée pour la titration de l'essai à blanc

V1 : volume en ml, de HCl utilisée pour la titration de l'échantillon

C : la concentration exacte, en mol/l de HCl

14,01 : la masse atomique relative à l'azote en g/mol

P.E. : Prise d'essai de l'échantillon

Annexe 2 : Analyse granulométrique des argiles naturelles

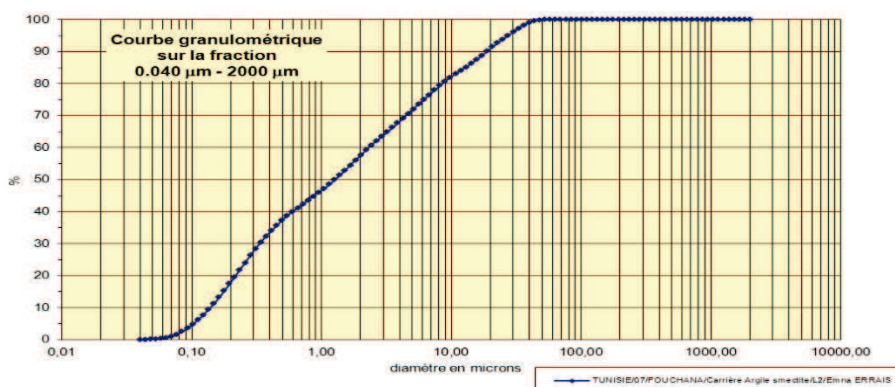


Figure 5 : Analyse granulométrique l'argile brute (fraction < 2 mm) de Fouchana

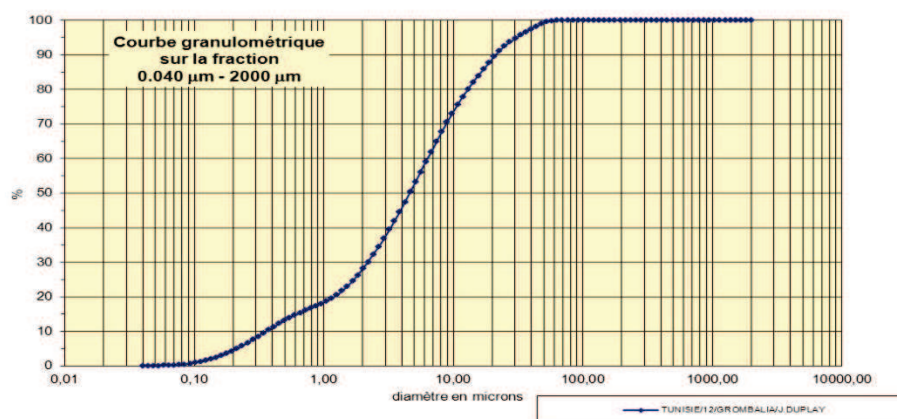


Figure 6: Analyse granulométrique l'argile brute (fraction < 2 mm) de Grombalia

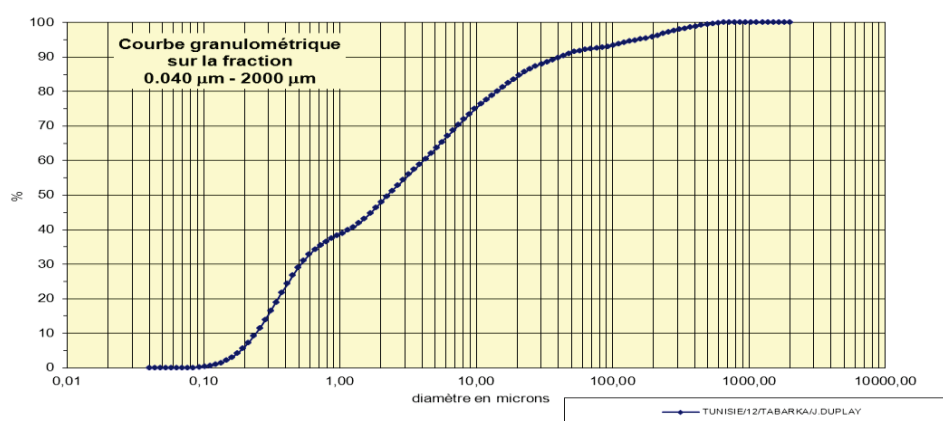


Figure 7 : Analyse granulométrique de l'argile brute (fraction < 2 mm) de Tabarka

Annexe 3 : Diffractogrammes des rayons X des argiles naturelles

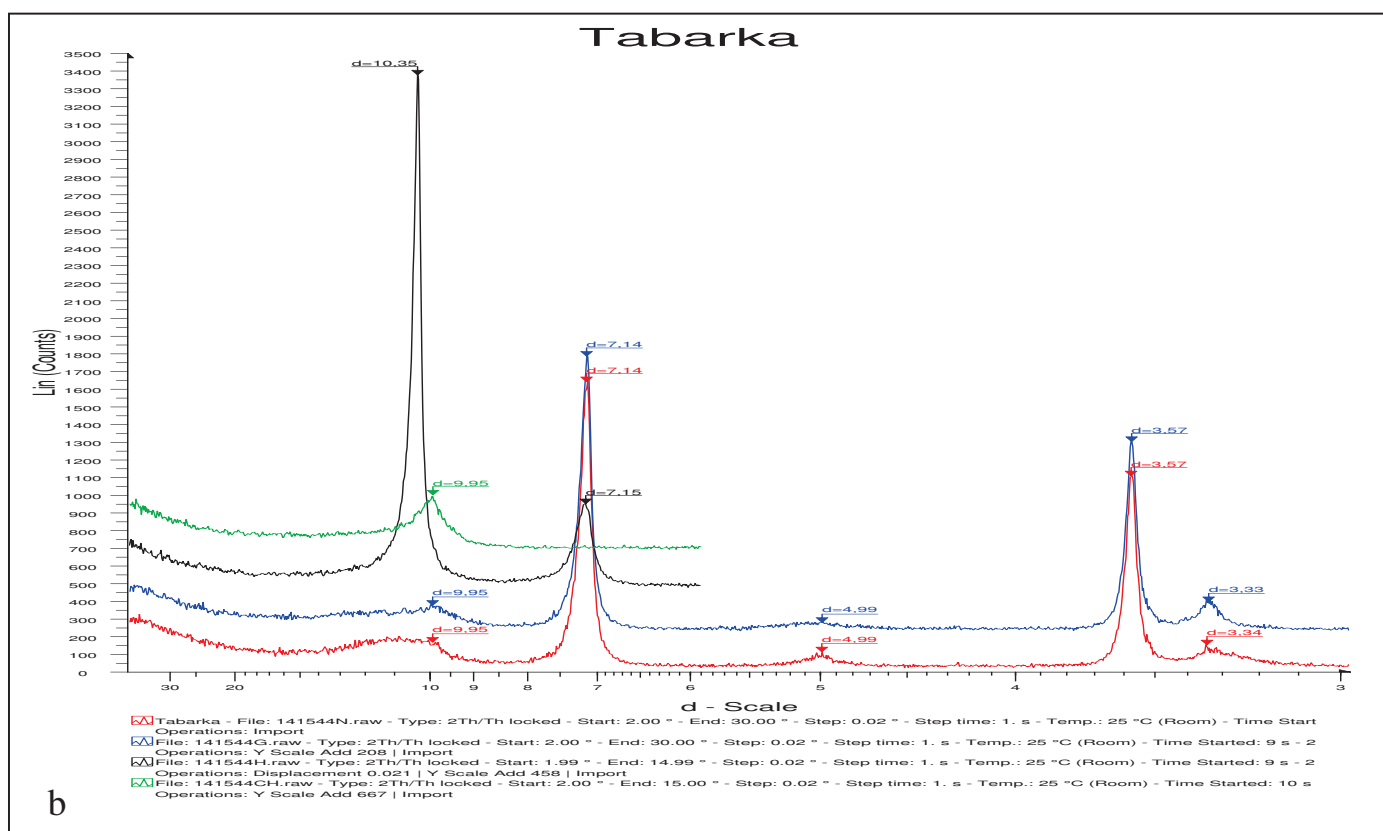
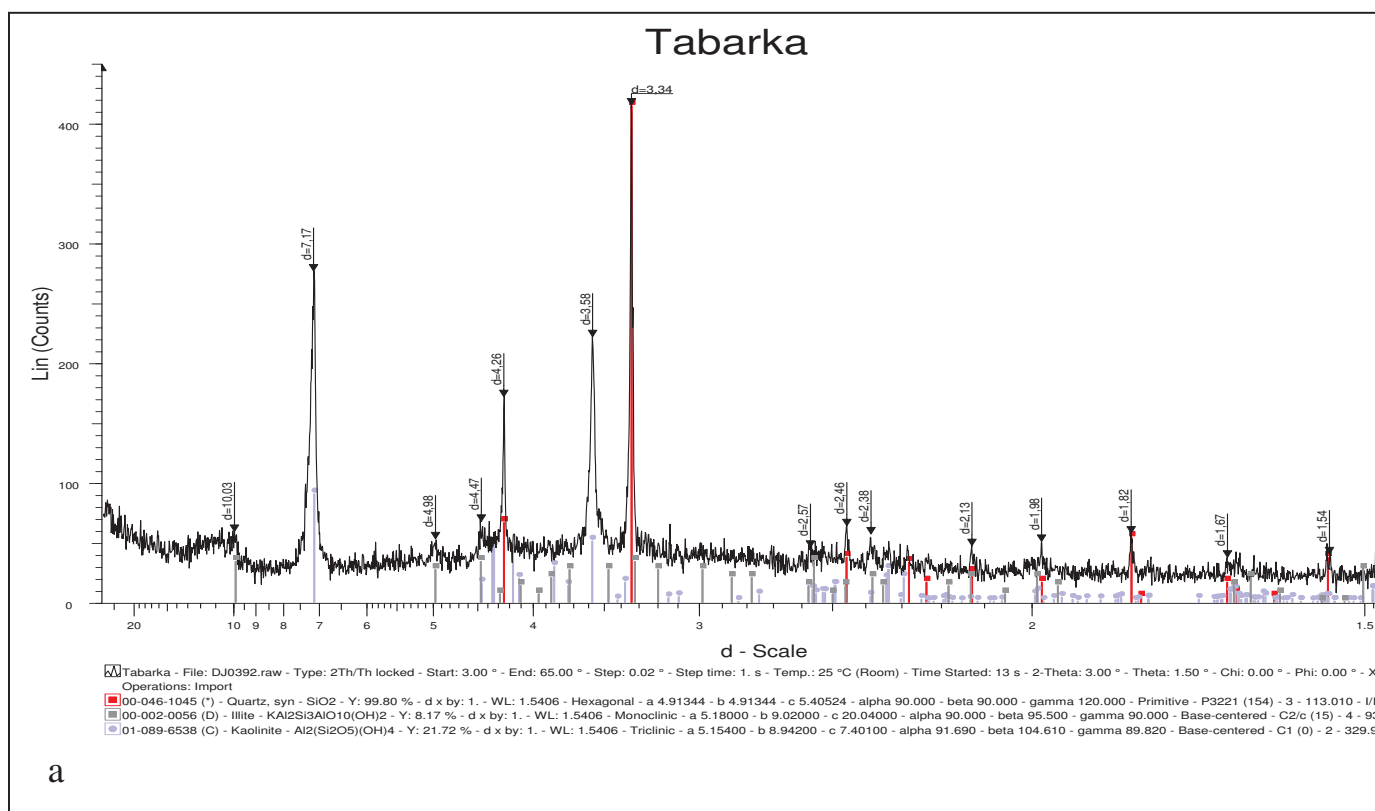


Figure 8 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile de Tabarka (a : fraction totale ; b : fraction < 2 μm)

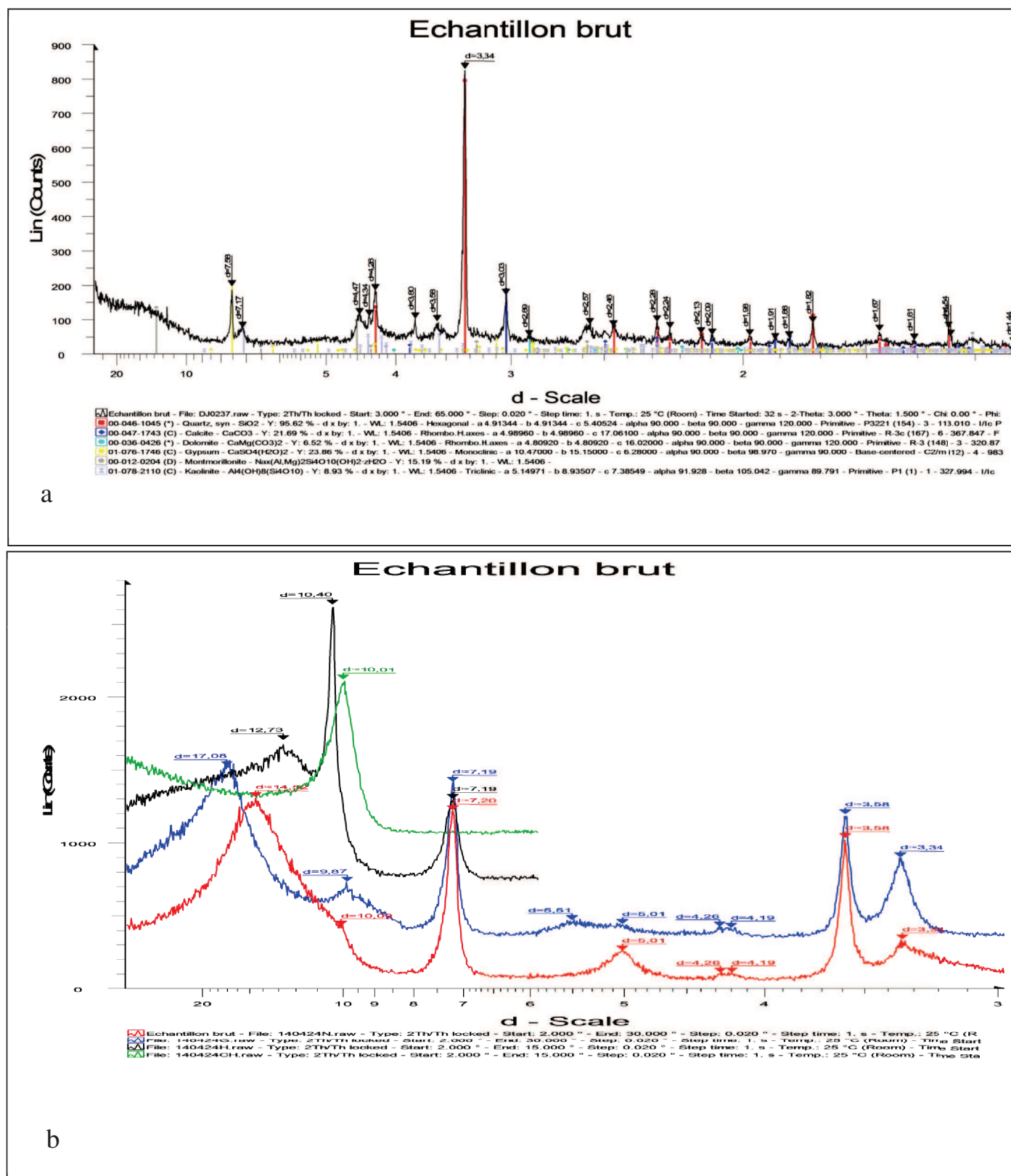


Figure 9 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile de Fouchana (a : fraction totale ; b : fraction < 2 μm)

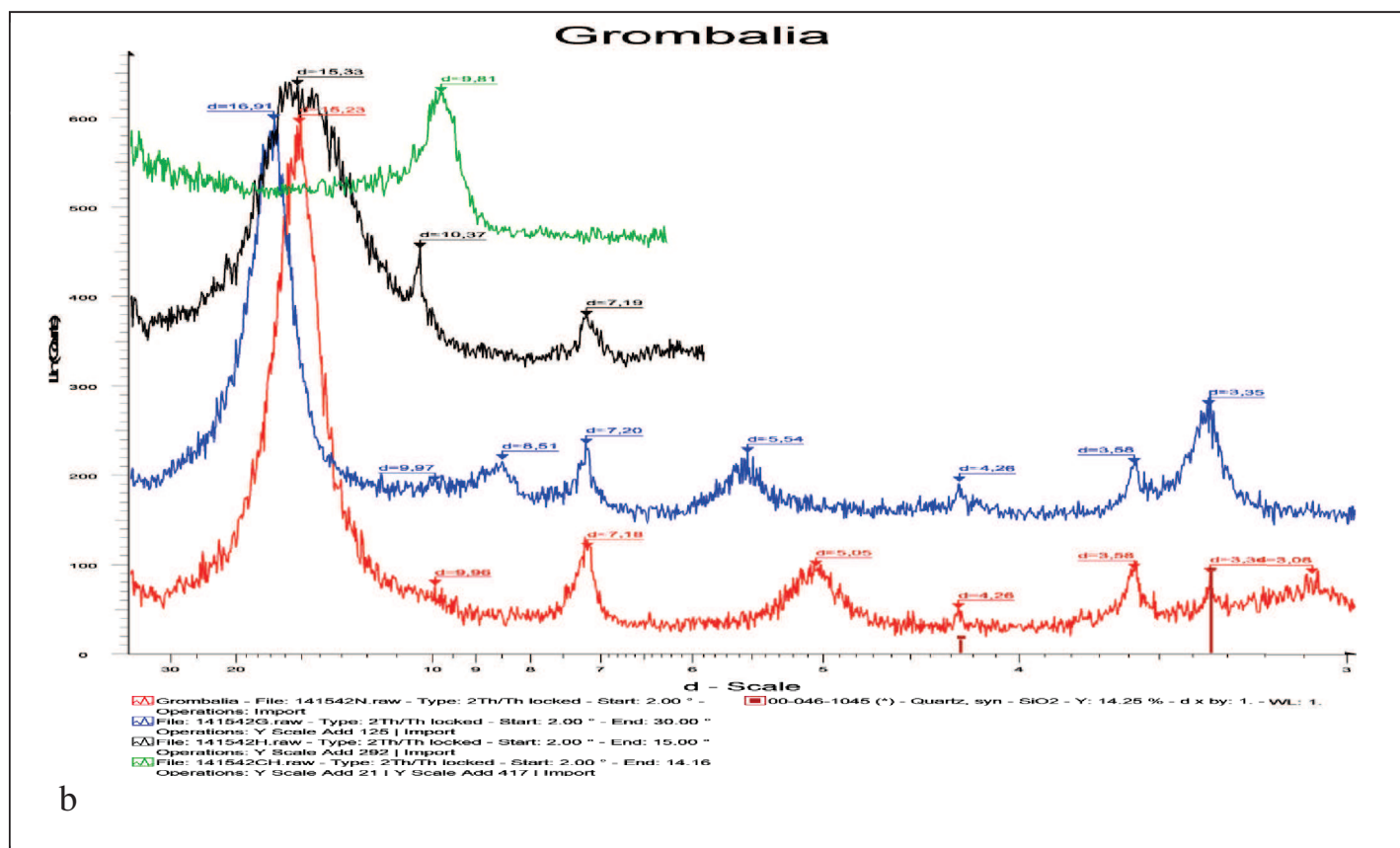
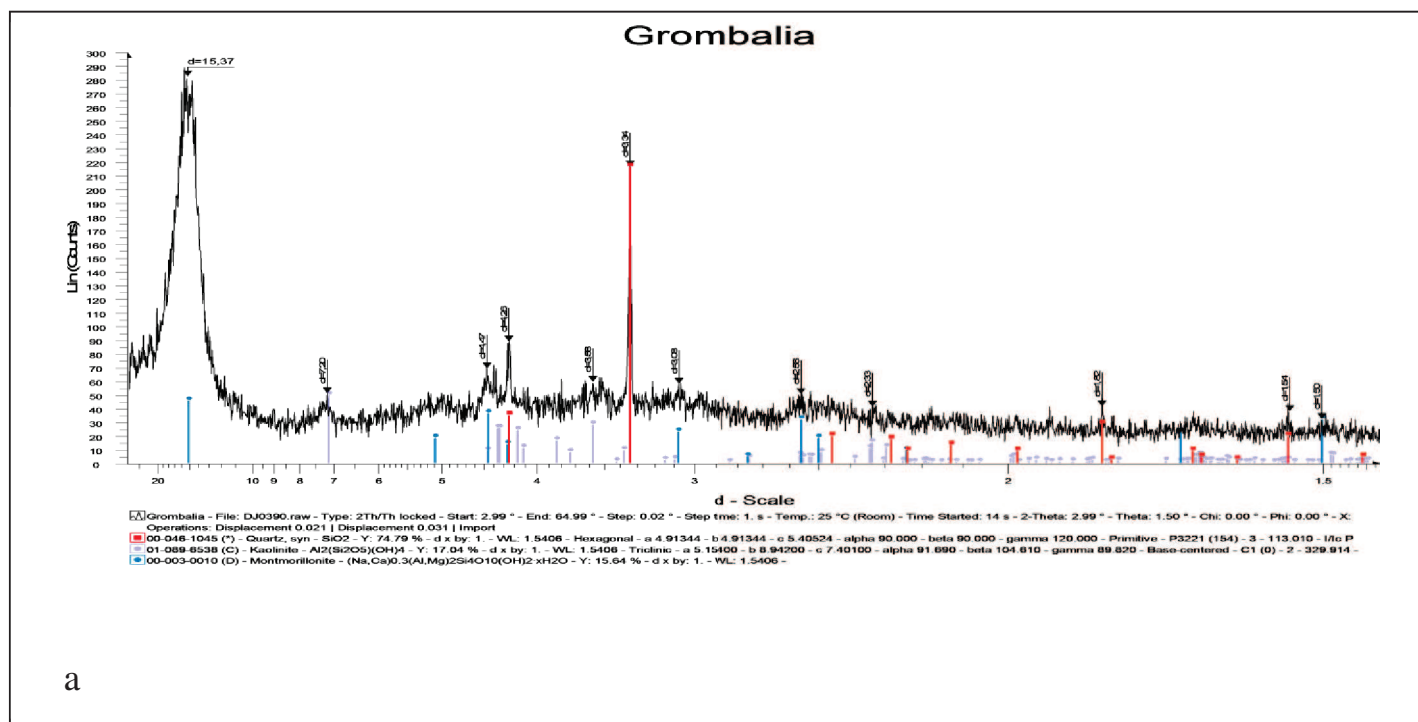


Figure 10 : Diffractogrammes des rayons X de l'argile de Grombalia (a : fraction totale ; b : fraction < 2 μm)

Annexe 4 : Composition chimique de la fraction < 2 µm des argiles (exprimée en pourcentages massique d'oxydes)

	Palygorskite	Kaolin KGa-2	Tabarka	Fouchana	Grombalia
(%) SiO ₂	60,9	43,9	55,25	52	48,49
(%) Al ₂ O ₃	10,4	38,5	24,17	22,7	20,82
(%) CaO	1,98	-	0,16	1,01	4,46
(%) Fe ₂ O ₃	2,98	0,98	1,15	9,15	8,97
(%) MgO	10,2	0,03	5,39	2,17	5,7
(%) Na ₂ O	0,058	0,005	0,19	0,02	0,56
(%) K ₂ O	0,80	0,065	1,78	2,5	1,05
(%) SO ₃	0,11	-	0,4	-	-
(%) TiO ₂	0,49	2,08	-	0,9	-
(%) MnO	0,058	-	-	0,014	-
(%) P ₂ O ₅	0,80	0,045	-	0,15	-
(%) PF	-	13,52	9,77	10,8	9,78
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	-	1,14	2,28	2,3	2,32

Annexe 5 : Spectre infrarouge (IR) des argiles naturelles

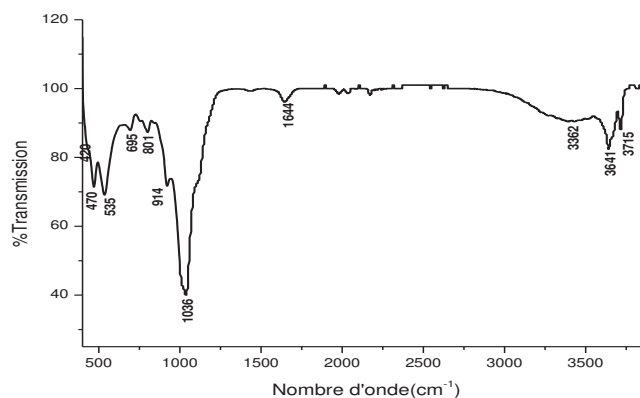


Figure 11 : Spectre infrarouge IR de l'argile de Fouchana

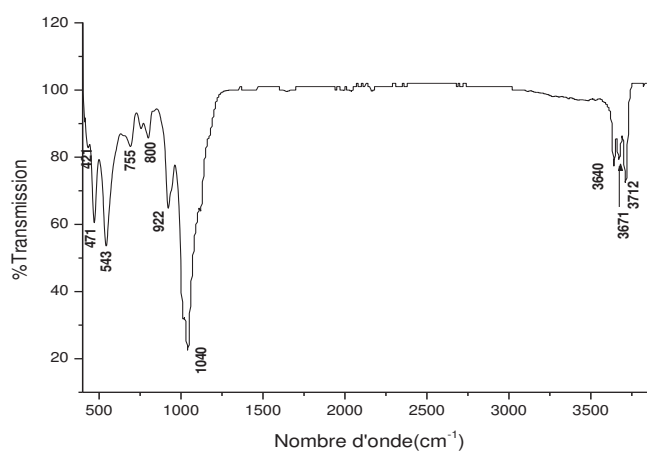


Figure 12 : Spectre infrarouge IR de l'argile de Tabarka

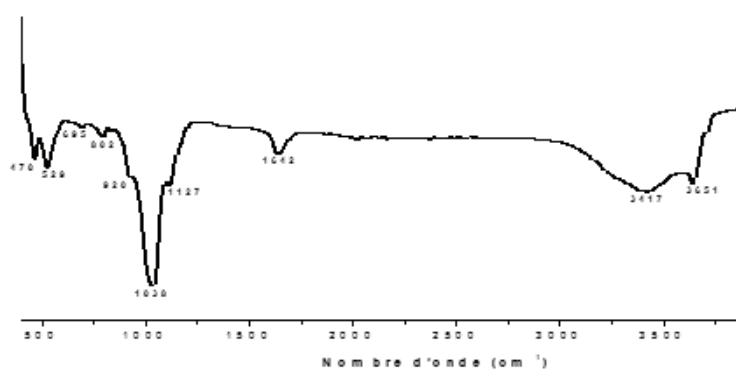


Figure 13 : Spectre infrarouge IR de l'argile de Grombalia

Annexe 6 : Protocoles de teinture

Industrie A	
Steps	Composition of A bath Per 1L of water
1. Preparation: 50 °C, 100 mL ; 50°C ; 50 mn 20 mL ; 50°C ; 5 mn 20 mL ; 50°C ; 30 mn 98°C ; 30 mn	Viscavin Kollasol lok NaOH (2g L ⁻¹) H ₂ O ₂ (2,5 g L ⁻¹)
Rince : 90°C; 15 mn; renewal of water; 20 mL ; 10 mn	Acetic acid CH ₃ COOH
2a. Enzymatic treatment : 100 mL ; 40°C; 10 mn ; pH= 6-8 2b. Dyeing: 60 mL ; 5 mn 100 mL ; 20°C; 5 mn 80 °C 22 mL; 40 mn 80-85°C; 20 mn	CHT Catalase industrial salt (NaCl) (80 g L ⁻¹) Meropan DPE Reactive red (RR 120) (0,4g L ⁻¹) Reactive orange (RO 84) (0,25g L ⁻¹) Reactive blue (RB 160) (0,025g L ⁻¹) Sodium carbonate Na ₂ CO ₃
Rince : 90°C ; 10 mn renewal of water	
3. Saponification : 20 mL ; 100 mL ; 98°C ; 20 mn	Acetic acid CH ₃ COOH (0,5 g L ⁻¹) Cotoblanc (1g L ⁻¹)
Rince twice: 90°C ; 10 mn	Rince twice
4. Fixing : 20 mL ; 45°C ; 20 mn ; pH= 5.5; 100 mL ; 45°C ; 20 mn	Acetic acid (1,5 g L ⁻¹) Duralkan FSR
5. Softening : renewal of water ; 20 mL; 45°C ; 20 mn	Acetic acid (0,5 g L ⁻¹) Ecosoft

Industrie B	
Steps	Composition of B bath Per 1L of water
Enzymatic treatment 55°C ; 10 mn	1g/L buffer PH 1% CT SOFT L 350
Rince	
20°C ; 2 mn	NaOH (0,5 g L ⁻¹)
Bleaching 20°C ; 5 mn 60°C ; 2 mn	NaOH (2 g L ⁻¹) sodium hypochlorite (1cc L ⁻¹) DENILITE II S
Stone wash 20°C ; 10 mn	CROSMAT MF (0,3 g L ⁻¹) 150% pumice stone
Softening without silicone 40°C ; 10 mn Softening with silicone 40°C ; 10 mn 40°C ; 10 mn	Acetic acid (0,25 cc L ⁻¹) EVO SOFT EPS 100 (5cc L ⁻¹) Acetic acid (0,25 cc L ⁻¹) EVO SOFT EPS 100 (5cc L ⁻¹) EVO SOFT SXN 1 % Acetic acid (0,3 cc L ⁻¹) TUBINGAL 6069 (0,5g L ⁻¹) UNISIL H JET 1,5%

Annexe 7 : Analyse moléculaire du surnageant après adsorption du colorant RR 120

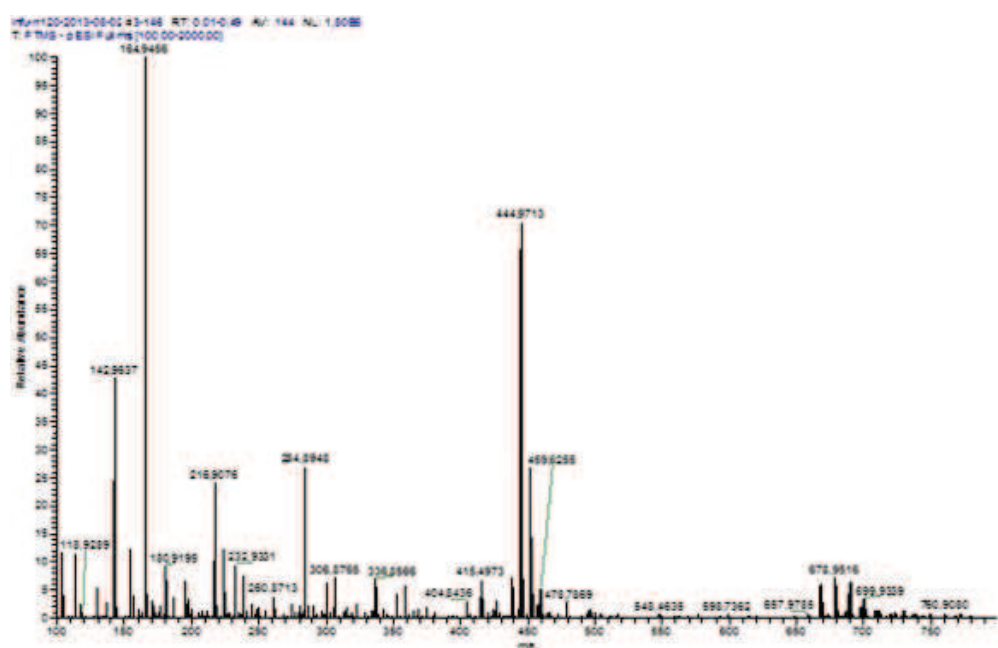


Figure 14 : Spectre de masse du surnageant RR 120 en mode négatif et en solution acide

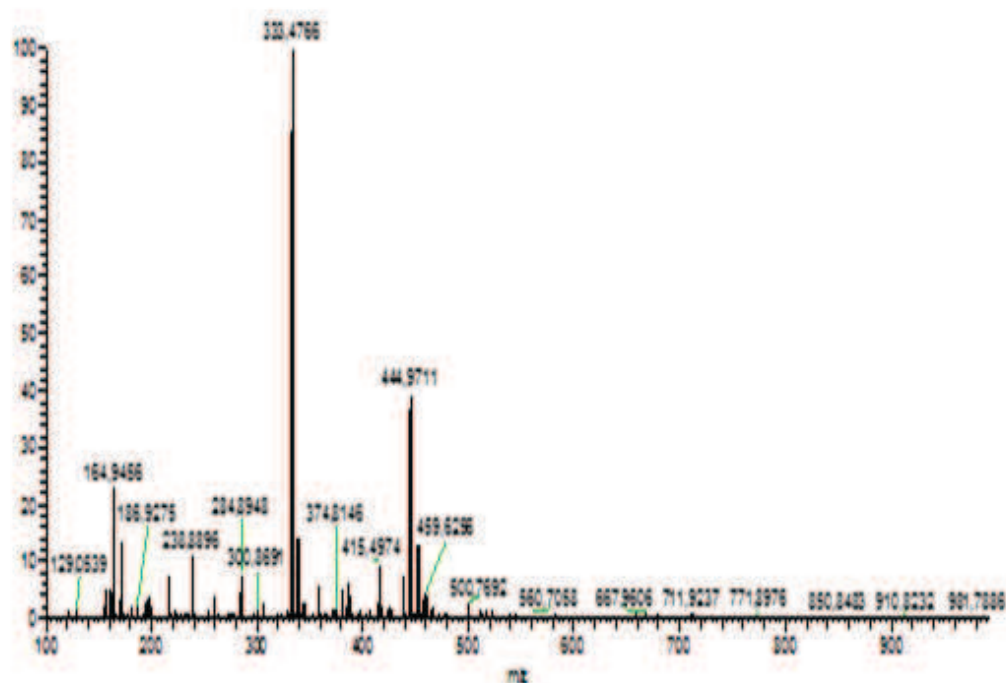


Figure 15 : Spectre de masse du surnageant RR 120 après adsorption sur la kaolinite standard KGa-2 en mode négatif et en solution acide

Les effluents industriels issus des activités de textile présentent souvent une importante charge polluante colorante difficilement biodégradable. Des travaux antérieurs ont montré le potentiel des argiles naturelles non traitées à dépolluer ces effluents teinturiers alors qu'ils sont généralement composés de colorants anioniques difficilement adsorbables sur ces supports. Or, les effluents contiennent également d'autres composés chimiques utilisés dans les différentes étapes du procédé de teinture, et qui sont de natures variées (sels, acides, bases, détergents, dérivés enzymatiques, etc...). Il semblerait que ces produits auxiliaires jouent un rôle dans l'adsorption de colorants anioniques sur l'argile non traitée. Cependant, aucune étude connue à ce jour, n'a porté sur l'effet des additifs de teinture dans le processus de décoloration par des absorbants en général, et par les argiles en particulier. Cette étude est la première à s'intéresser au système colorant-additif-argile.

Des tests d'adsorption/désorption en batch ont été menés en considérant différents systèmes colorant-additif-argile. Les résultats des tests montrent que les additifs de type enzymatique favorisent l'adsorption de colorant anionique sur l'argile en neutralisant les charges négatives et en renforçant les liaisons argile-colorant. D'autres additifs ont un effet contraire mais n'annulent pas l'effet positif des additifs enzymatiques lorsqu'ils sont mélangés dans l'effluent. Des hypothèses d'interactions mises en jeu lors de l'adsorption de colorant ont été faites en s'aidant des résultats de la spectrométrie infra-rouge et de masse, de la zétamétrie et de la modélisation des isothermes d'adsorption.

Industrial effluents from textile activities often have a high pollution load readily biodegradable. Previous work has shown the potential of natural untreated clays to clean up these dyers effluents although anionic dyes are not easily absorbable on these media. The effluents also contain other chemical compounds used in the different stages of the dyeing process, and which are of various natures (salts, acids, bases, detergents, enzyme derivatives, etc ...). It appears that these auxiliary products play a role in the adsorption of anionic dyes on untreated clay. However, no currently known study has examined the effect of the additives from the dyeing process on the adsorption of dye onto clay. This is the first study to focus on the dye-clay-additive system.

Adsorption / desorption batch tests were conducted considering different dye additive-clay systems. The tests' results show that the enzyme like additives enhance the adsorption of anionic dye on the clay by neutralizing the negative charges and reinforcing clay-dye links. Other additives have the opposite effect, but do not offset the positive effect of enzyme like additives when mixed in the effluent. Assumptions of interactions involved in dye adsorption were made with the help of the results of infrared and mass spectrometry, zetametry and the modeling of adsorption isotherms.