



HAL
open science

Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers : étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption / désorption en réacteur fermé et colonne de percolation

Amor Berez

► **To cite this version:**

Amor Berez. Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers : étude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption / désorption en réacteur fermé et colonne de percolation. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg; Université de Carthage (Tunisie), 2015. Français. NNT : 2015STRAH007 . tel-01222169

HAL Id: tel-01222169

<https://theses.hal.science/tel-01222169>

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.

Ecole doctorale des Sciences de la Terre et de l'Environnement
Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg

THÈSE présentée par :

Amor BEREZ

soutenue le : 2 avril 2015

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline/ Spécialité : Sciences de la terre et de l'Environnement

**Dépollution par l'argile naturelle
d'effluents teinturiers -Etude
expérimentale et modélisation du
processus d'adsorption/désorption en
réacteur fermé et en colonne de
percolation**

THÈSE dirigée par :

M Gerhard SCHÄFER

Professeur, université de Strasbourg

Mme Malika TRABELSI-AYADI

Professeur, université de Carthage

Rapporteurs :

Mme Fadila DARRAGI

Professeur, Université El Manar Tunisie

Mme Marie-Odile SIMONNOT

Professeur, Université de Lorraine

Autres membres du jury :

M Mohamed Kadri YOUNES

Professeur, Université El Manar Tunisie

Mme Joëlle DUPLAY

Chargé de recherche, CNRS

AVANT-PROPOS

Cette thèse a été menée au sein des laboratoires : « Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement LACReSNE » et « Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg LHyGeS ».

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Carthage et l'Université de Strasbourg, elle est soutenue par le projet Hubert Curien franco-tunisien intitulé « *Eaux usées des industries textiles en Tunisie. Procédés industriels de traitement de dépollution et de décoloration par des argiles naturelles* ». Le financement est octroyé par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique du côté tunisien et Campus France du côté français.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement les membres du jury qui ont accepté de juger le contenu de ce mémoire :

Mme Fadila DARRAGI Rapporteur	Professeur des Universités, Université El Manar, Tunisie.
Mme Marie-Odile SIMONNOT Rapporteur	Professeur des Universités, Université de Lorraine, France.
M Mohamed Kadri YOUNES Examineur	Professeur des Universités, Université El Manar, Tunisie.
Mme Joëlle DUPLAY Examineur	Chargé de recherche, CNRS, Strasbourg, France.
Mme Fadhila AYARI Invitée	Maitre-Assistant, Université de Carthage, Tunisie.
M Amane JADA Invité	Professeur des Universités, IS2M, CNRS-UHA Mulhouse, France.
M Gerhard SCHÄFER Directeur de thèse	Professeur des Universités, Université de Strasbourg, France.
Mme Malika TRABELSI-AYADI Directeur de thèse	Professeur des Universités, Université de Carthage, Tunisie.

Mes sincères remerciements s'adressent spécialement à :

Mes directeurs de thèse, Monsieur Gerhard Schäfer, Professeur à l'Université de Strasbourg et Madame Malika Trabelsi-Ayadi, Professeur à l'Université de Carthage. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Fadhila Ayari maitre-assistant à l'Université de Carthage co-encadreur de ce travail, merci pour son aide et ses conseils.

Joëlle Duplay chargé de recherche au CNRS et responsable du projet Hubert Curien, pour son soutien moral et sa gentillesse, merci pour les bons moments passés autour d'un café ou d'un repas.

Amélie Aubert technicienne et Fabienne Huber Ingénieur de recherche à LHyGeS pour leurs aides à la réalisation des manipulations et des analyses.

Nejib Abidi pour les bons moments passés ensemble à Strasbourg et à Bizerte et les discussions scientifiques.

Anis Younes et Marouan Fahs pour leurs conseils et leur participation active dans l'achat et la mise en place du pot de la thèse.

Fanilo Ramasomanana, Lauriane Schneider, Nathalie Van Meir et Solen Cotel, pour les bons moments passés ensemble et pour la relecture du mémoire.

Pour tout le personnel du LHyGeS notamment Joëlle Jelaca, Ive Armando, Philippe Ackerer, Francois Chabeau, Gilles Morvan, François Lehmann...

Sana Ounais, Rouba Nasreddine et Noura Fajraoui, pour leurs conseils et leur gentillesse.

Mes chers parents, pour leur patience, leurs sacrifices et leurs conseils. Aucun mot ne peut exprimer ce qu'ils avaient prodigué à moi. Que Dieu les bénisse et leur prête la bonne santé et la longue vie pour voir tous leurs souhaits s'accomplir.

Mes chers frères, et leurs petites familles, et ma chère sœur qui m'ont toujours entouré par leurs soutiens et leurs encouragements.

Madame Amel Jrad et tout le personnel du Centre International des Technologies de l'Environnement de Tunis (CITET) qui m'ont aidé à faire mes premières analyses, merci pour leur aide et leur gentillesse.

Table des matières

Avant propos	1
Table des matières	3
Introduction générale.....	7
Chapitre 1 : Contamination des eaux par les rejets de l'industrie textile - aperçu sur les colorants synthétiques, argiles et mécanismes de décoloration par adsorption	
1.1. Contexte de l'eau.....	17
1.2. Colorants	18
1.2.1. Historique	18
1.2.2. Couleur et structure chimique	20
1.2.3. Constitution chimique des colorants	21
1.3. Traitement des eaux usées issues de l'industrie textiles par adsorption	24
13.1. Introduction	24
1.3.2. Technique d'adsorption.....	25
1.4. Argiles	27
1.4.1. Terminologie	27
1.4.2. Origine.....	28
1.4.3. Historique	28
1.4.4. Phyllosilicates.....	30
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	
2.1. Matériaux utilisés	44
2.1.1. Argiles	44
2.1.2. Sable moyen	45
2.1.3. Colorant.....	46
2.1.4. Traceur : Fluorescéine	47
2.2. Méthodes pour la caractérisation des matériaux	47
2.2.1. Diffraction des rayons X	47
2.2.2. Spectrométrie infrarouge IR	48
2.2.3. Fluorescence X.....	49
2.2.4. Quantification du CEC par la méthode de l'éthylène diamine de cuivre.....	50
2.2.5. Méthode du bleu de méthylène	50
2.2.6. Spectrophotométrie ultraviolet/visible	51

2.3. Réacteur fermé	52
2.3.1. Dispositif expérimental	52
2.3.2. Méthodes d'analyse	53
2.4. Colonne de percolation utilisée lors des essais de transport	58
2.4.1. Colonne de laboratoire	58
2.4.2. Protocole de remplissage de la colonne	58
2.4.3. Mode de prélèvement des échantillons	59
2.4.4. Fluorimètre à fibre optique	60
2.4.5. Principe de mesure	60
2.4.6. Déroulement des expériences	62
2.4.7. Méthodes d'analyse des données	62
2.5. Colonne pour l'étude de la perméabilité	64
2.6. Modèle numérique du transport réactif du FB en milieu poreux saturé.....	66
2.6.1. Modèle mathématique	66
2.6. 2. Approche numérique	70
Chapitre 3 : Caractérisation des argiles	
3.1. Composition chimique	73
3.2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge	74
3.2.1. Spectroscopie d'absorption Infrarouge de l'argile de Jbel Stah Gafsa	74
3.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge de l'argile de Jbel Chakir	75
3.3. Diffraction des rayons X	77
3.3.1. Echantillon en poudre d'Argile de Jebel Gafsa.....	77
3.3.2. Echantillon orienté d'argile Gafsa purifiée	77
3.3.3. Échantillon en poudre d'argile Borj Chekir	79
3.3.4. Échantillons orientés d'argile de Borj Chekir	80
3.4. Capacité d'échange cationique (CEC)	81
3.4.1. Argile de Jbel Stah Gafsa	81
3.4.2. Argile de Borj Chekir	82
3.5. Surface spécifique	83
Chapitre 4 : Etude de l'adsorption-désorption en réacteur fermé	
4.1. Introduction	85
4.2. Etude de l'adsorption et de la désorption en réacteur fermé du FB sur l'argile de Jbel Gafsa	85

4.3. Adsorption du FB sur l'argile de JbeL Chekir	116
4.3.1. Cinétique d'adsorption	116
4.3.2. Isotherme d'adsorption.....	118
4.3.3. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir.....	119
4.3.4. Cinétique de desorption.....	122
4.3.5. Isotherme de désorption	123
4.4. Conclusions	123
 Chapitre 5 : Etude de l'adsorption- désorption en colonne de percolation	
Introduction	128
5.1. Étude de la perméabilité du milieu poreux.....	128
5.1.1. Perméabilité de l'argile: perméamètre à charge variable	128
5.1.2. Perméabilité de l'argile de Borj Chekir : perméamètre à charge constante	129
5.1.3. Densité apparente du mélange argile-sable	132
5.2. Essais de traçage.....	132
5.2.1 Etude des courbes de sortie par la méthode des moments temporels.....	132
5.2.2. Modélisation numérique des courbes de sortie du traceur	136
5.2.3. Conclusion.....	142
5.3. Etude du transport réactif du colorant FB	143
5.3.1. Etude expérimentale	143
5.3.2 Simulation numérique du transport réactif.....	150
Conclusion générale et perspectives	154
Références bibliographiques	160
Liste des figures	178
Liste des tableaux	182

Introduction générale

Introduction générale

Contexte

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution (Pankow J.F., 1991). Aussi, l'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

La pollution des eaux représente un enjeu majeur pour la communauté scientifique et les différentes autorités de l'état tunisien. En effet les eaux usées sont chargées par des produits organiques et minéraux très diversifiés émanant du type des entreprises. Parmi les secteurs industriels qui rejettent des effluents pollués, on trouve l'industrie textile qui occupe la sixième place parmi les industries polluantes, juste derrière les industries telles que la chimie, les pâtes à papier et le raffinage de pétrole. Environ 86 % de la pollution générée par l'industrie textile est concentrée dans l'eau et 11% dans l'air et la plupart des effluents textiles est rejeté dans les différents cours d'eau. Il est par conséquent primordial de traiter les effluents liquides de façon efficace.

De leur côté, les chercheurs de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de tannerie. Les effluents de ces industries sont chargés par différents types de colorants toxiques ou dont leurs dérivés sont aussi plus toxiques.

Techniques de traitement des effluents

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley (2000) et Kurbus et al. (2002) sont de trois types : biologique, chimique et physique.

Les procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitement en aérobie (effectué en présence de l'oxygène) et traitement en anaérobie (effectué en absence d'oxygène). Le traitement en aérobie est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques il s'est même avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (Sani and Banerjee, 1999). Cependant, d'autres colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants et résistent à ce mode de traitement (Pagga and Taeger, 1994; Hitz H.R. et al., 1978).

La décoloration observée dans ces cas n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation par les microorganismes. Le traitement en anaérobie se fait sur les boues résiduelles des stations d'épuration des eaux et permet de produire des quantités importantes en méthane. 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 (Weber and Wolfe, 1987; Carliell et al., 1995). Venceslau et al. (1994) ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique (Eckenfelder, 1992). Hamada et al., 1998 ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les organo-halogènes sont susceptibles de former des trihalométhane comme sous-produits de dégradation, lesquels sont cancérigènes pour l'homme (Santé Canada, 1999). Il y a aussi d'autres méthodes chimiques comme la réduction par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, la méthode complexométrique et la résine échangeuse d'ions.

Les méthodes physiques sont très diverses comme la filtration sur membrane, la coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'incinération et l'adsorption.

Dans le procédé de filtration, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» (Taylor and Jacobs, 1996 ; Van Der Bruggen et *al.*, 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la demande chimique en oxygène (DCO) et des solides en suspension (Anselme and Jacobs, 1996), et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dans le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants (Hitz et *al.*, 1978) dus en grande partie aux prix des matériaux utilisés et à leur mise en œuvre.

La méthode de coagulation–floculation est l'ensemble des processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'aluminium) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Vendevivere et *al.*, 1998). Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation, coagulation (Sheng and Chi, 1993 ; Kang and Chang, 1997 ; AL-Degs et *al.*, 2000 ; Nicolet and Rott, 1999)

On peut citer aussi le procédé de l'électrochimie qui est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables (sacrificielles) pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales

sont impliquées durant ce procédé. Il y a tout d'abord une formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle suivi d'une déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions pour finir par l'étape d'agrégation des phases déstabilisées pour former les floccs.

Processus d'adsorption

L'adsorption, est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (Montgomery, 1985). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat (Weber, 1991). Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption. L'adsorption chimique ou la chimisorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide (Calvet, 1980). La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol (Y.J.M. Montgomery, 1985 ; Weber, 1991 ; Ferro-Garcia, 1998). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole (Montgomery, 1985 ; Weber, 1991 ; Ferro-Garcia, 1998). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, partiellement réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

L'adsorption d'un soluté se produit principalement en quatre étapes. Une diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. Ensuite, il y aura le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des

grains. Le phénomène se continue par le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs pour finir par la réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'adsorption peut se faire sur plusieurs types d'adsorbants mais l'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif (Saha et *al.*, 2012 ; Askalany and Saha, 2015). L'inconvénient de cet adsorbant est qu'il est coûteux et n'est pas facilement régénéré. Il y a aussi les biosorbants comme la peau de banane (López-García et al., 2013), le son du riz (Zafar et al., 2015). D'autres matériaux comme les phosphates (Graba et *al.*, 2014), le talc (Mierczynska-Vasilev and Beattie, 2010), les argiles (Berez et *al.*, 2014 ; Elmoubarki et *al.*, 2015) ont été utilisés afin de dépolluer les effluents des eaux usées. La dépollution peut notamment intéresser des métaux (Saha et *al.*, 2012), les colorants (Graba et *al.*, 2014 ; Berez et *al.*, 2014) issus de l'industrie textile.

Les effluents de l'industrie textile sont chargés par plusieurs types de colorant. Leur classification est complexe, nous citons les grands groupes selon la classification chimique (phtalocyanines, colorants anthraquinoniques, colorants azoïques). Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (DEPA, 2000 ; Bauer C., 2001). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que de 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédés de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents (Bauer, 2001). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (Pagga, 1986).

Les études démontrent que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (Zollinger H., 1987). Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (DEPA, 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

(Rehn L., 1895). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (DEPA, 2000; IARC, 1982; Tsuda *et al.*, 2000). Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines (EPA, 1998). 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 (Zollinger, 1987) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composés amino cancérigènes (IARC, 1982; EPA, 1998). La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (EPA, 1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

Objectifs et démarche scientifiques

La majorité de ces colorants échappent aux traitements biologique et physicochimique par coagulation-floculation. Dans ce travail, nous visons à traiter les eaux usées chargées par les colorants azoïques par leur adsorption sur les argiles. En effet, des travaux antérieurs en ont fait l'objet et ont montré de bons résultats (McKay *et al.*, 1985; Das and Chatterjee, 1993; Dogan *et al.*, 2000; Bujdač *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2011; Errais *et al.*, 2012; Meziti and Boukerroui, 2012 ; Gunay *et al.*, 2013). L'adsorption des polluants sur les argiles présente plusieurs avantages car ce matériau représente près de 90% de la composition des sols, et l'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables du gonflement et confèrent à ces argiles des propriétés d'adsorption et d'emménagement des solutés. Ils possèdent la propriété d'avoir des charges négatives à la surface des colloïdes formées par les fines particules. Ceci leur permet d'attirer les anions et de les fixer. Cette propriété de charge surfacique négative permanente donne aux argiles la capacité et le pouvoir de fixer des solutés à affinité cationique. Les travaux entrepris jusqu'à maintenant, ont été menés surtout avec le colorant du bleu de méthylène qui est un colorant cationique. Mais les argiles ont aussi la capacité à piéger les molécules anioniques (Errais *et al* 2012).

Dans notre travail, nous avons mis l'accent sur des points qui n'étaient pas bien éclaircis au cours de ces anciens travaux. Certes l'adsorption des solutés a été bien étudiée que ce soit pour les composés organiques comme les colorants, les huiles ou les composés minéraux comme les métaux tandis que la désorption n'était pas bien investie. Il y a peu de travaux sur la désorption par exemple (Morris et *al.*, 2008) mais surtout d'autres composés ont été visés comme les pesticides (Wehrhan et *al.*, 2010; Gebremariam et *al.*, 2012). L'un des objectifs est donc de bien étudier le phénomène de désorption des colorants synthétiques et de quantifier la fraction labile, qui est susceptible de se libérer dans la solution à partir de l'adsorbant ou qui ne peut pas se fixer, et la fraction non labile qui se fixe sur l'adsorbant d'une manière irréversible. Ceci nous a motivé à concevoir deux sites d'adsorption au niveau de la modélisation : un site d'adsorption réversible qui retient le soluté et le libère de suite et un site d'adsorption irréversible qui fixe le soluté d'une manière irréversible. D'ailleurs, le fait de quantifier la fraction du soluté qui reste liée à la surface de l'adsorbant est un objectif d'étude majeur en vue d'une application industrielle. Aussi, la quantification du pourcentage de la fraction non labile est rarement citée dans la littérature et plus particulièrement pour les colorants.

Un autre objectif de ce travail est de s'appuyer sur le couplage de deux approches de traitement des eaux usées : une approche en batch et une approche en colonne de percolation. L'étude en batch se base sur la mise en contact de l'adsorbant avec le soluté ou l'adsorbant pendant un temps adéquat optimisé et l'étude en colonne consiste à faire percoler la solution du polluant à travers une colonne de laboratoire remplie par l'argile. Le but de ce couplage est de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption et les constantes isothermes d'adsorption qui caractérisent le modèle selon lequel les molécules du soluté quittent la solution liquide pour se fixer sur la surface solide de l'adsorbant. Ces constantes vont servir après pour la modélisation de l'écoulement et du transport réactif. Un autre nombre de paramètre sera déduit de l'étude en colonne comme la vitesse moyenne des pores et la dispersivité longitudinale. Tous ces paramètres seront utilisés dans la modélisation numérique comme données afin de bien caractériser le phénomène d'adsorption-désorption.

Sur le plan pratique, ce travail a nécessité au préalable une conception appropriée du matériel et des outils de quantification pour réaliser les recherches envisagées. Le choix et la caractérisation des matériaux (argiles, sable et colorant) et du matériel de travail constituait la

première étape de ce travail. Au premier lieu, les argiles choisies ont du avoir une forte capacité de rétention des polluants, c'est-à-dire que leurs surfaces spécifiques et capacités d'échange cationique sont élevées. De plus l'étude en colonne de percolation a nécessité une perméabilité suffisante du mélange sable/argile pour permettre un écoulement de l'effluent à travers la matrice poreuse. Aussi, le sable choisi a dû avoir une granulométrie proche de celle de l'argile pour permettre d'obtenir un mélange plus ou moins homogène. Quant au montage expérimental des dispositifs à utiliser, un important effort a dû être entrepris pour concevoir la colonne de percolation. Elle a dû être constituée du verre, munie d'une entrée double pour pouvoir faire la purge de l'air et la réalisation d'une injection de soluté (ou traceur) en créneau et d'une sortie munie d'une vanne à trois voies pour pouvoir faire l'échantillonnage. La deuxième étape de travail a porté sur la réalisation des différentes séries d'expérimentations de sorption en réacteur fermé, de transport (non réactif et réactif) sur colonne de percolation, accompagnées des interprétations et modélisations associées.

Notre projet de recherche s'est inscrit dans la thématique de dépollution des eaux usées dans le cadre du projet Utique de coopération franco-tunisienne en vue de trouver une méthode de traitement des effluents teinturiers adéquate, efficace et convenable.

Structure du mémoire

Le mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre résume les notions de base concernant les colorants synthétiques, les argiles et les mécanismes de décoloration par adsorption. Dans le deuxième chapitre sont décrits les matériaux de travail, les techniques de caractérisation, les méthodes mathématiques de quantification de la masse du soluté ainsi que le modèle de transport numérique utilisé pour simuler les expériences de traçage et de transport réactif effectuées en colonnes de milieux poreux. Le deuxième chapitre aborde la détermination des caractéristiques physicochimiques de deux argiles locales tunisiennes : une argile provenant de Jebel Stah dans la région de Gafsa située au sud-ouest de la Tunisie et une argile provenant de Borj Chekir, constituant le site de la décharge publique de la ville de Tunis, située au nord-ouest de la Tunisie. Le troisième chapitre présente l'étude du processus d'adsorption/désorption menée en système batch. Cette partie a fait l'objet d'une étude cinétique de l'adsorption/désorption du colorant Foron Bleu sur les deux types d'argiles choisies, de comparer les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption et de modéliser les résultats expérimentaux avec des modèles adéquats : pseudo premier ordre et pseudo

second ordre. Cette étude a été complétée par une modélisation des isothermes d'adsorption et de désorption et du phénomène d'hystérésis de sorption. Le quatrième chapitre concerne les différentes expériences effectuées sur la colonne de percolation de milieu poreux (sable, mélange sable /argile de Borj Chekir) avec un traceur idéal (la fluorescéine) et le soluté réactif (le colorant FB). Une première analyse porte sur la quantification de la perméabilité intrinsèque et de la masse volumique apparente du mélange sable/argile en fonction de la proportion volumique de l'argile. Les courbes de sortie obtenues avec le traceur et le colorant ont été ensuite analysées avec la méthode de moments temporels pour quantifier les paramètres hydrodynamiques du mélange (porosité cinématique, dispersivité longitudinale) et la quantité du FB retenue de façon irréversible sur l'adsorbant. A partir des paramètres hydrodynamiques déterminés, la deuxième étape de modélisation a porté sur la simulation des essais du transport réactif du FB au moyen d'un code numérique 1D de transport mobile/immobile (de différences finies), disponible au sein de l'équipe TReHA, en intégrant deux sites d'adsorption avec cinétique d'échanges d'ordre 1, réversible et irréversible.

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Contamination des eaux par les rejets de l'industrie textile - aperçu sur les colorants synthétiques, argiles et mécanismes de décoloration par adsorption

1.1. Contexte de l'eau

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leurs métabolites. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination de ces substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés. L'eau qui sert de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes est capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés, les colorants. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants.

La contamination des eaux est par conséquent un souci majeur pour la protection des écosystèmes et des ressources en eaux. Il est l'objet de beaucoup d'études aussi bien au niveau des eaux superficielles que souterraines (Ai et *al.*, 2015 ; Christian 2014 ; Sassine 2015).

La diversification des sources de contamination et l'augmentation des activités génératrices de pollution accélèrent la pression s'exerçant sur les milieux aquatiques et la qualité générale de l'eau (Schwarzenbach et al. 2006). Le secteur industriel a entrepris depuis de nombreuses années un effort important visant à contrôler et réduire de façon considérable les quantités de polluants rejetées dans le milieu naturel par l'intermédiaire d'effluents.

Les actions entreprises dès 1976 dans le cadre de la Directive Européenne n°76/464/CEE du 4 mai 1976 ont principalement porté sur des polluants connus dont notamment certains types de particules en suspension, des composés phosphorés et des substances toxiques tels que métaux lourds, solvants chlorés et les colorants. Cette politique a été affirmée et prolongée par la Directive Cadre sur l'Eau n°200/60/CE d'octobre 2000, qui établit des listes précises de substances à contrôler et dont les rejets sont à diminuer ou à supprimer. La directive REACH n° EC 1907/2006 publiée en décembre 2006 vise l'enregistrement de toutes les substances chimiques utilisées en laboratoire ou en industrie et l'analyse de leurs risques toxiques, ce qui permet à terme de définir précisément les cibles pour les procédés de remédiation et les seuils d'efficacité à rechercher. La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a été complétée et appliquée

après l'adoption de la circulaire du 4 février 2002, contenant en particulier une action de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (3RSDE), dont la mise en œuvre en partenariat avec les entreprises concernées a été confiée en France aux différentes Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) et dont l'un des premiers objectifs est la définition des besoins de dépollution des rejets, en fonction des risques écologiques et écotoxicologiques que ceux-ci font courir.

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 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 classification des substances polluantes peut être faite selon la taille des particules pour la forme particulaire mais pour les substances dissoutes la classification est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales : les matières biodégradables qui sont dégradées par les micro-organismes, et peuvent être structurées en matières rapidement biodégradables composées de substances solubles, directement assimilées par les bactéries et matières lentement biodégradables. Et les matières non biodégradables formées par des substances inertes ne subissent aucun phénomène biologique de transformation. Elles peuvent être de nature très variée comme les métaux lourds ou des composés issus de l'industrie textile comme les colorants. En effet, ces colorants sont très dangereux pour l'environnement et l'homme. Ils causent des dommages à l'homme pouvant aller au cancer.

1.2. Colorants

Ce paragraphe est extrait de Perrin et Scharff (1993)

1.2.1. Historique

Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et étoffes du Moyen Age, attestent de l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire.

Un **colorant** proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la **couleur** et l'**aptitude à être fixée sur un support** tel qu'un textile.

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général.

Depuis la découverte de la **mauvéine** (Figure 1.1) par Perkin en 1856 et de la **fuchsine** (Figure 1) par Verguin en 1858 de très nombreux colorants ont été élaborés ; on en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'**index des couleurs** (en anglais *colour index* noté C.I.). Il a été mis au point par la "*Society of Dyers and Colorists*" (UK) et par l'"*American Association of Textile Chemists and Colorists*". Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom générique de "*colour index*" (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation.

Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa bonne tenue en application, sa facilité de mise en œuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale, etc.

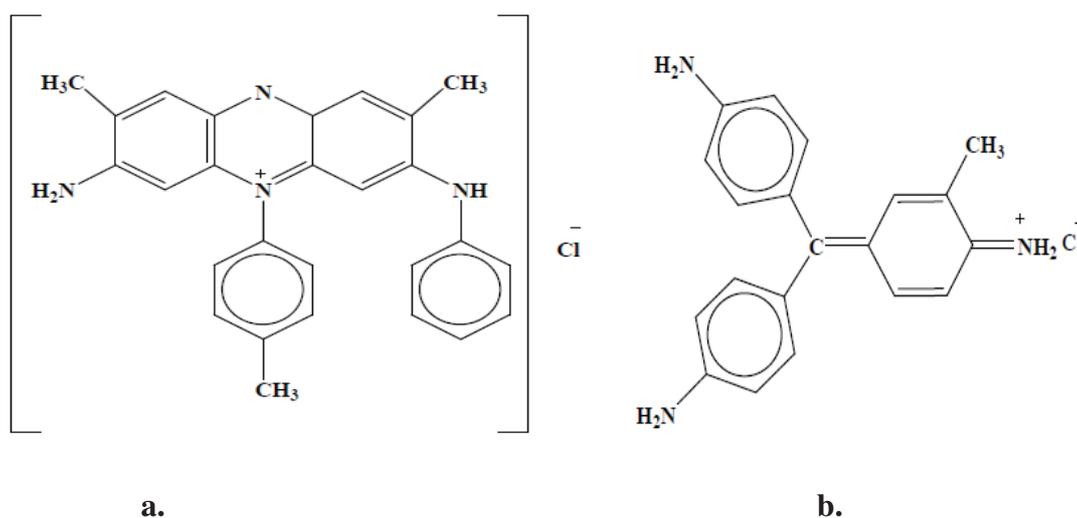


Figure 1.1 : Formule chimique de la mauvéine (a) et de la fuchsine (b).

La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens. On employait alors uniquement des colorants naturels. Depuis le siècle dernier, ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits, mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles.

Il existe actuellement des milliers de colorants de synthèse. Nous définirons les grandes familles auxquelles ils appartiennent, en adoptant le point de vue pratique de l'utilisateur.

1.2.2. Couleur et structure chimique

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. Les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés et généralement très distants les uns des autres de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 400 kJ mol^{-1} . Seul un rayonnement suffisamment énergétique, donc de courte longueur d'onde, peut les provoquer et pratiquement les spectres électroniques sont observés dans l'ultraviolet ou éventuellement dans le visible.

Dans l'ultraviolet (200-400 nm), on observe une absorption associée à la présence de **groupes chromophores** non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la **conjugaison de liaison multiples** qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption.

Si l'absorption reste limitée au domaine de l'ultraviolet, la substance est incolore. Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée, par exemple en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en rouge si elle a lieu dans le vert et c'est le cas des **colorants** pouvant contenir un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Aussi pour être un colorant une substance doit absorber une partie de la lumière visible.

Ces molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes **auxochromes**, "rehaussant" la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont donnés dans le tableau 1.1.

1.2.3. Constitution chimique des colorants

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, et polyméthiniques sont parmi les plus utilisés. Les colorants du diphenylméthane, du triphenylméthane, les phtalocyanines, les colorants indigoïdes et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques qui ne seront pas décrites dans cette revue bibliographique.

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes

<u>Groupes chromophores</u>			
$-N=N-$	Azo	>C=O	Carbonyle
$-CH=$	Méthine	>C=S	Thiocarbonyle
$-CR=$			
$-CH=NH$	Azométhine		
$-CH=N-$	Azométhine N substitué	$-NO_2$	Nitro
$-N=O$	Nitroso	$\begin{array}{c} -N=N- \\ \\ O \end{array}$	ou Azoxy
			$\begin{array}{c} -N-N- \\ \quad \\ \quad O \end{array}$
<u>Groupes auxochromes</u>			
$-NR_2$	Amine tertiaire	$-OCH_3$	Méthoxyl
$-NHR$	Amine secondaire	$-I$	Iodo
$-NH_2$	Amine primaire	$-Br$	Bromo
$-OH$	hydroxyle	$-Cl$	Chloro

1.2.3.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la

molécule on distingue les mono-azoïques (figure 1.2), les bisazoïques et les polyazoïques. Ces colorants sont produits en général par **diazotation** d'amines aromatiques et réaction de **copulation** avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des **colorants** azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants.

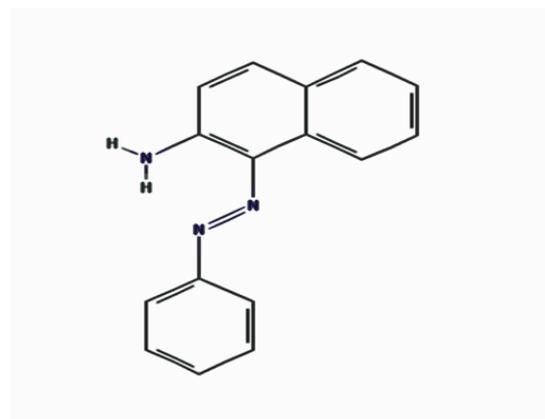


Figure 1.2 : Formule chimique du Jaune Sudan

1.2.3.2. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone (Figure 1.3) qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le **chromogène** ; cela veut dire que le chromogène est l'**arrangement complet d'atomes** qui donne naissance à la couleur observée.

La production des colorants est obtenue par substitution sélective des hydrogènes des noyaux aromatiques de cette molécule ce qui conduit dans certains cas à des substances beaucoup plus condensées.

Avant la fabrication des dérivés anthraquinoniques de synthèse, des colorants anthraquinoniques naturels ont été utilisés pendant plusieurs centaines d'années. Comme exemples, on peut citer la **purpurine** (Figure 1.4), une des matières colorantes de la garance (Plante herbacée des régions chaudes et tempérées).

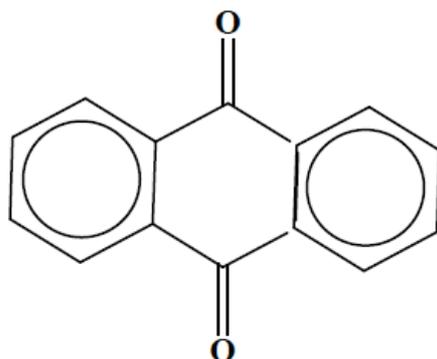


Figure 1.3: formule chimique de l'anthraquinone.

Actuellement, l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique (Figure 1.4) est le plus grand intermédiaire pour la production des colorants anthraquinoniques acides.

Ainsi la condensation de cet acide avec l'aniline $C_6H_5NH_2$ conduit au colorant bleu 25

(Figure 4).

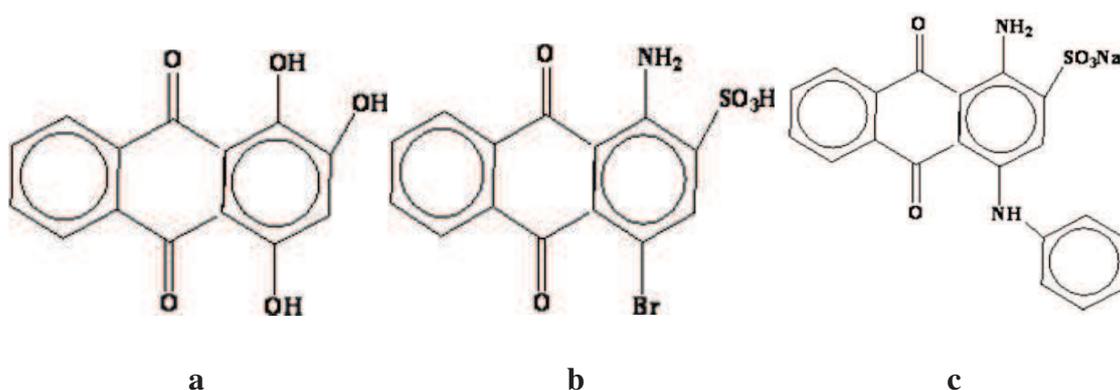


Figure 1.4: formules chimiques des colorants : purpurine, acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique et bleu 25.

1.2.3.3. Colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorants polyméthiniques pour lesquels le groupe chromophore est $-\text{CH}=\text{CH}-$ ou $-\text{CH}=\text{N}-$ est le jaune 11 (Figure 5) dont la formule est la suivante.

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine N substitué comme dans le cas du jaune 28 (figure 1.5).

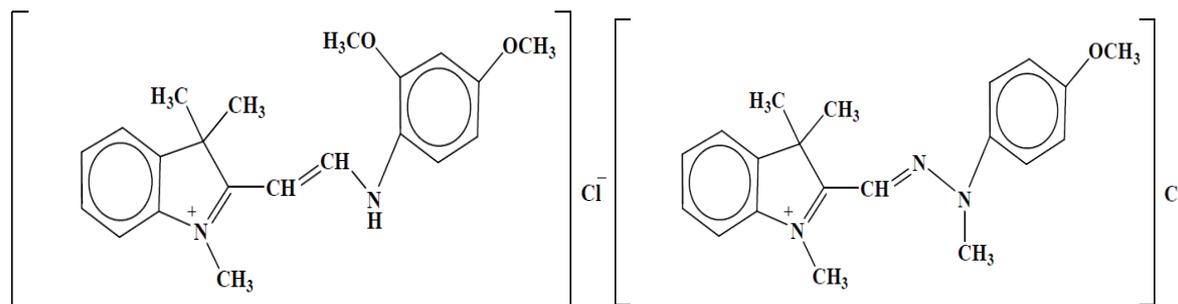


Figure 1.5 : formule chimique des colorants jaune 11 et 28.

1.3. Traitement des eaux usées issues de l'industrie textiles par adsorption

1.3.1. Introduction

Les techniques de dépollution des effluents varient selon les substances cibles, (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets, (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles (Boeglin et al. 2000-2008) :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation (Gang et al., 2013), la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant) (García et al., 2013), l'osmose inverse, ou la filtration (Nghiem et al., 2015).
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide sont l'électrodéposition (Huixia et al., 2014), l'électrolyse (Youmi et al., 2013), l'adsorption

(Rizzo *et al.*, 2015), l'extraction liquide-liquide (Ben Fredj *et al.*, 2015), l'échange ionique sur résines ou la précipitation (Ying *et al.*, 2006).

· Les techniques entraînent la minéralisation des composés organiques par incinération (Balogh & Nollet 2008), pyrolyse (Khiari *et al.*, 2004), biodégradation (Aikaterini *et al.*, 2015) ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie.

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption ou les coûts de préparation ou d'utilisation d'adsorbant.

1.3.2. Technique d'adsorption

Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents, l'adsorption sélective ou non sélective, fait l'objet de développements importants. Les efforts de recherche actuels portent notamment sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux, chitosan (Lee *et al.*, 2012), alginate (Peretz *et al.*, 2008), ou produits à partir des déchets agricoles (Crini, 2006 ; Uddin *et al.*, 2009), ainsi que le développement d'adsorbants sélectifs (Liping *et al.*, 2015 ; Crini *et al.*, 2008). L'étude d'adsorption de polluants qui présente une forte stabilité et peuvent être sujet à des réactions d'oxydations ou de biodégradation tels que des composés organiques polycycliques azotés et chlorés, est particulièrement développée (Swift, 1990 ; Kurniawan *et al.*, 2006).

1.3.2.1. 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). Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.

L'adsorption peut être **physique** ou **physisorption** qui 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, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol). Ou **chimique** ou **chimisorption**, résultant d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. Des modifications pouvant avoir lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/mol

1.3.2.2. Mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- 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 1.6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

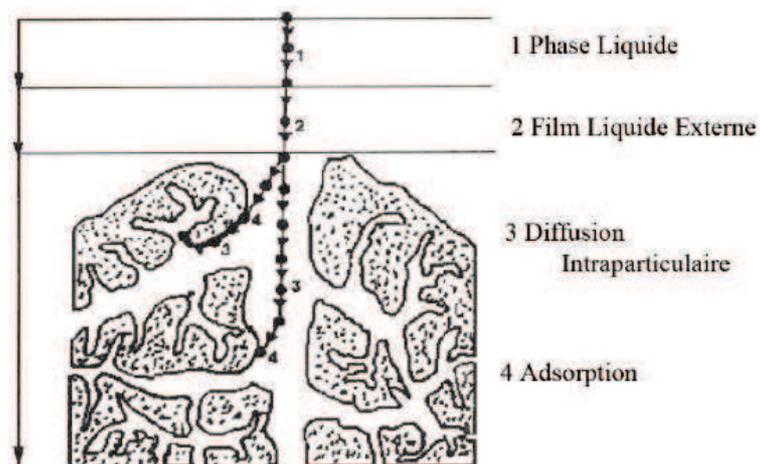


Figure 1.6: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (De Flora & Wetterhahn (1989))

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 extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

Parmi les matériaux présentant des propriétés d'adsorption figurent les argiles. Les développements technologiques ont intégré les propriétés des argiles dans des domaines aussi divers que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, la biochimie (synthèse de molécules organiques). Leurs propriétés adsorbantes liées à une surface spécifique très élevée et à une grande porosité, permettent d'envisager leur utilisation en dépollution des eaux.

1.4. Argiles

1.4.1. Terminologie

Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais clays and clay minerals) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) (Mackenzie, 1963).

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 (Agricola, 1546). Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires (Guggenheim and Martin, 1995). L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde, notamment Bailey (1980).

Malheureusement, encore aujourd'hui, cette nomenclature n'est pas totalement satisfaisante et il est nécessaire d'y faire des choix.

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates,

sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates (Bailey, 1980). Toutefois une définition plus minéralogique et consistant à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates, existe également. Dans cette définition-là, certains composés considérés comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérés par tous les minéralogistes comme des argiles.

1.4.2. Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs tels que la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite sont de très fines particules. Elles peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles (par exemple les argiles à silex), argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer formant ainsi les fonds océaniques. En fonction des roches mères (granite, gneiss ou shistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents (Figure 1.7). En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite, chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse étant catalysée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite.

1.4.3. Historique

L'argile a été utilisée comme matière première depuis la plus haute antiquité par toutes les civilisations. En Extrême Orient (Japon), des figurines en argiles datées de – 10000 ans avant JC ont été retrouvées. Au début de l'ère chrétienne, l'argile a commencé à apparaître comme un secteur important dans l'industrie mais son utilisation est restée limitée jusqu'au début du XIX^{ème} siècle du fait de leur faible compatibilité avec les procédés industriels. Une série d'analyses chimiques des différentes Kaolin a été testée par A. Brongniart, Directeur de la Manufacture Nationale de Sèvres à cette époque. En 1862 G. Delafosse a proposé une méthode de purification par lévigation qui consiste à séparer, en passant dans un courant d'eau, des constituants d'un mélange ayant des densités différentes.

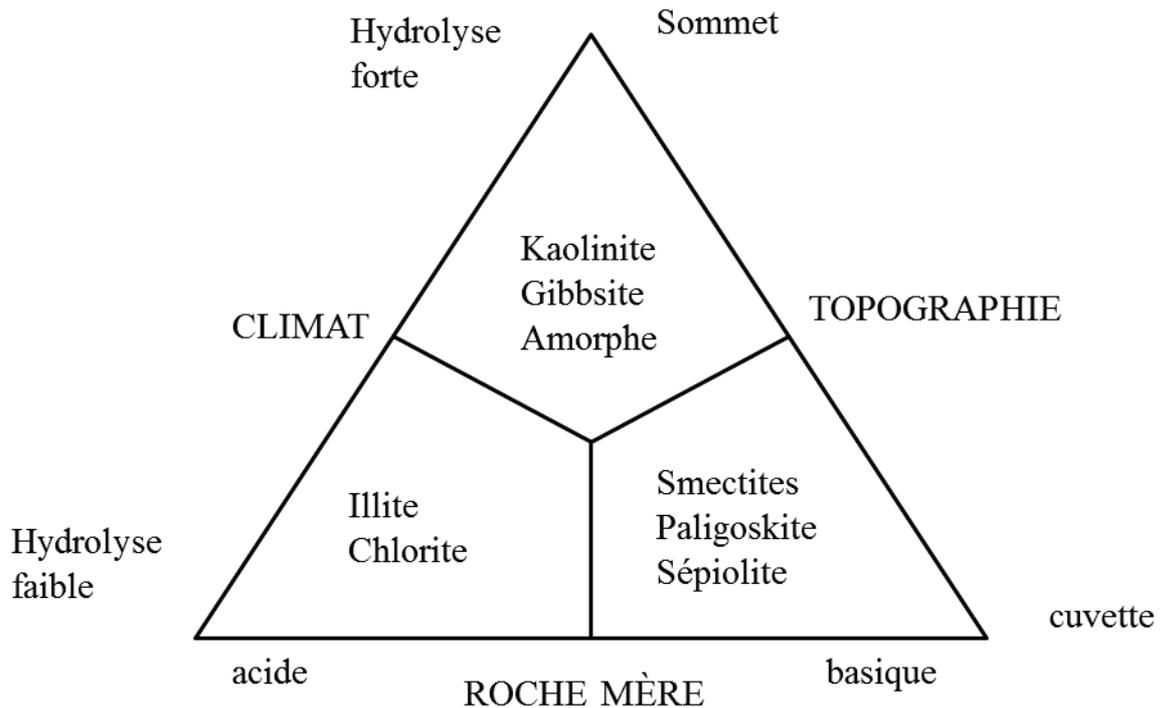


Figure 1.7: Minéraux argileux résultant selon les principaux facteurs de l'altération : climat, roche-mère et topographie (Beauchamp, 2002).

Cette idée l'a conduit à définir la composition chimique de Kaolin. Mais, à cette époque, les savants considéraient les argiles amorphes parce que la microscopie optique n'arrivait pas à détecter leurs cristallinités. Les agronomes ont ensuite pris conscience de la présence des particules de très petite taille dans la structure de l'argile. Par exemple Houghton, dès la fin du XVII^{ème} a essayé de faire une séparation des granules.

La découverte des Rayons X (RX) en 1895 par le physicien allemand Röntgen (Röntgen, 1895) a servi la recherche dans ce domaine mais le problème était de faire comprendre l'interaction RX-matière. Ceci a été réalisé en 1912 par Laue qui a pu montrer les effets de diffraction sur un cristal de sulfate de cuivre comme un réseau de diffraction. Cette découverte a servi le développement des techniques de l'utilisation de ces matériaux. Ce qui a conduit à une avancée importante sur les argiles. Par exemple, la méthode de Debye et Scherrer applicable aux poudres.

En **1930**, L. Pauling a pu d'étudier les structures suite à plusieurs recherches. Trois grands groupes de phyllite à 14, 10 et 7 Å ont été détectés.

Les travaux de S. Caillère et S. Hénin en **1960** ont permis une classification logique des argiles selon des critères chimiques et macroscopiques. C'est ce qui a permis simultanément d'étudier d'autres caractéristiques essentielles telles que la plasticité et la capacité d'échange cationique de ces matériaux.

À l'heure actuelle, les argiles sont des minéraux dont les domaines d'applications sont multiples et qui en fait l'une des « matières premières » couramment utilisée par l'homme.

1.4.4. Phyllosilicates

Les minéraux argileux sont principalement des phyllosilicates, c'est-à-dire qu'ils sont constitués par un empilement de feuillets (White R. E., 1999) (Figure 1.8). Quatre niveaux d'organisation se distinguent :

- les plans constitués par les atomes ;
- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques formés par une combinaison de plans ;
- les couches correspondant à des combinaisons de feuillets ;
- le cristal résultant de l'empilement de plusieurs couches.

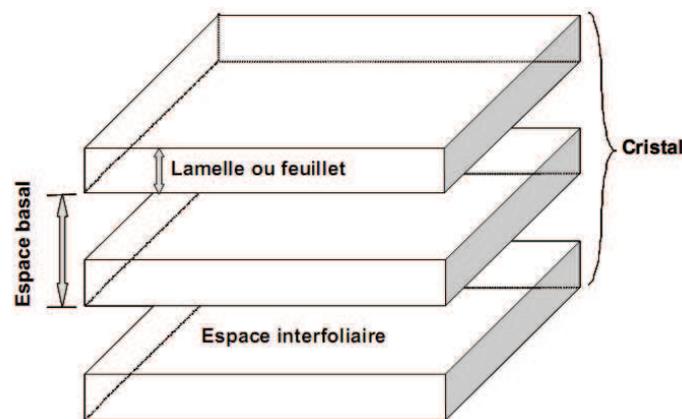


Figure 1.8: Structure générale des phyllosilicates.

1.4.4.1. Eléments structuraux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4^{4-} forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Eslinger E., Peaver D. 1988 ; Bergaya F., Theng B.K.G., 2006) (Figure 1.9)

L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (Figure 1.9).

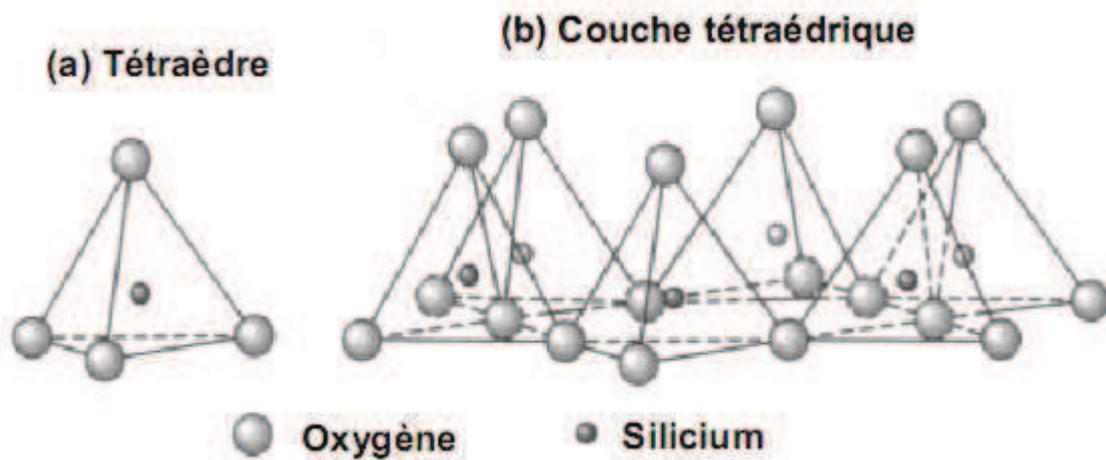


Figure 1.9: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations Mg^{2+} ou Al^{3+} , dont les octaèdres de coordination (figure 1.10) partagent uniquement des arêtes entre eux. (Eslinger E., Peaver D. 1988 ; Bergaya F., Theng B.K.G., 2006) Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Figure 1.10).

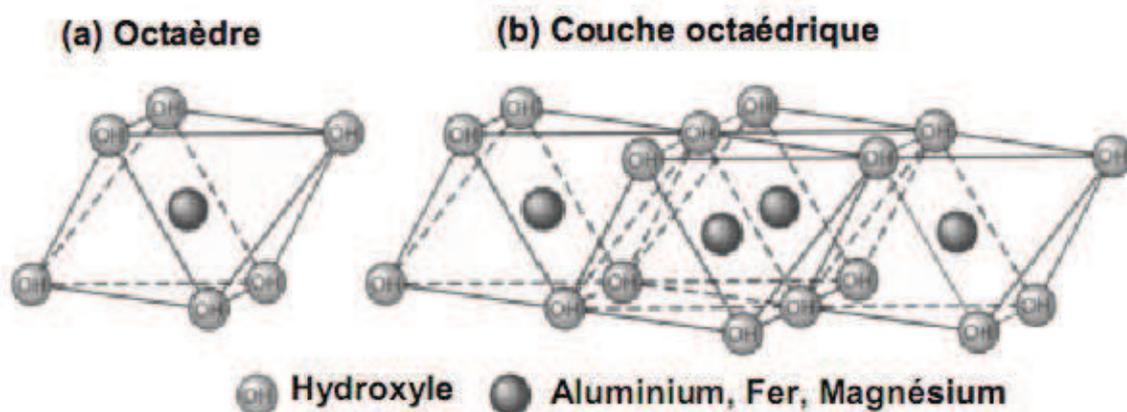


Figure 1.10: Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure 1.11 et 1.12). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces derniers résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple Si^{4+} par Al^{3+} ou Al^{3+} par Mg^{2+} . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.

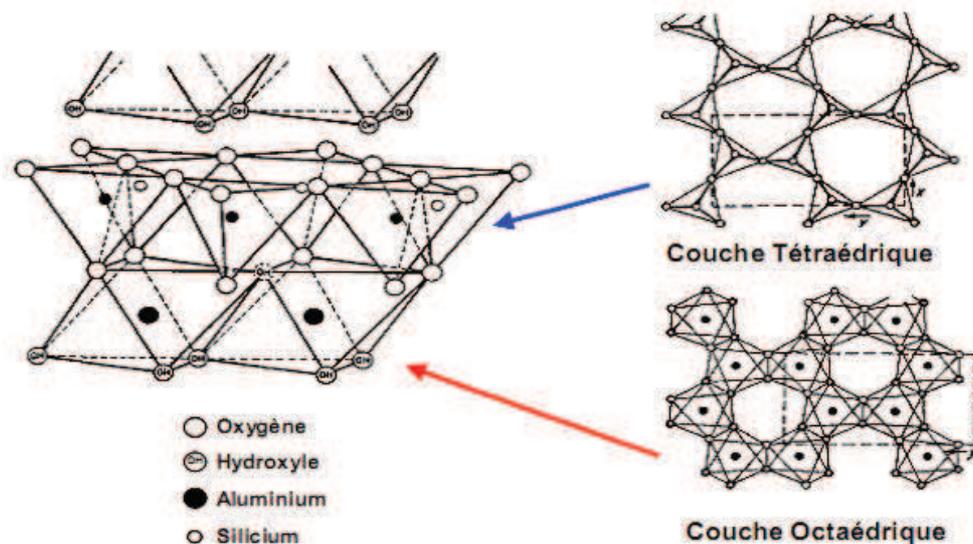


Figure 1.11: Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.

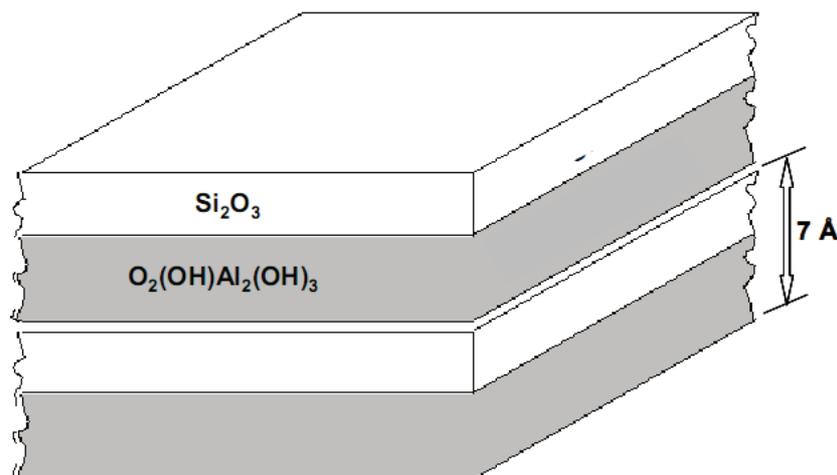


Figure 1.12: Exemple de minéral argileux à structure 1/1, kaolinite.

1.4.4.2. Organisation structurale des matériaux argileux

Grâce à l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), les différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, définissant, aussi, différents types d'espace poral.

Trois unités structurales composent la phase solide : le feuillet (15-25 Å), la particule (200-1500Å), l'agrégat (1,5-16 µm) (Touret *et al.*, 1990).

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Séparés les uns des autres par une quantité d'eau variable, ils sont regroupés parallèlement au sein d'édifices que nous appellerons *particules*.

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. La structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets montre qu'elle peut être ordonnée (distance interfeuillets constante) ou désordonnée (distance interfeuillets variable) (Pons, 1980). Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules.

Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin (1971) particule primaire. Il s'agit d'une particule monocristalline qui correspond au « domaine de cohérence interférenciel » (Drits & Tchoubar, 1990).

La particule plus grossière obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association des plusieurs particules primaires qui a été désignée par Mering et Oberlin (1971) comme particule libre.

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale dans le plan *ab*, est particulièrement importante. (Ben Rhaiem, *et al.*, 1986; Pons *et al.*, 1982 et 1987; Tessier, 1984). Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres.

Toujours dans le cas de la montmorillonite Aylmore et Quirk (1971) avait introduit la formation, par chevauchement face-à face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable: les «domaines».

Considérant la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique au Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets (Longuet-Escard *et al.*, 1961; Pédro, 1981).

Dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées, l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission ont permis à Pons *et al.*, (1982) et (1987), de définir la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Ces particules constituent les «parois» du réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

L'agrégat est un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction). En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée. Ces particules s'assemblent au sein d'*agrégats*, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier (1975), en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin (1971) et de Van Olphen (1963), portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules: bord à bord et face-face. L'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé «unité morphologique».

Le dernier niveau d'organisation est constitué par les *super-agrégats*, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature du matériau considéré, l'organisation sera plus ou moins poussée. Il en résulte différents types de structuration. La montmorillonite est une argile possédant des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, étant donné qu'il n'existe pas ou peu d'association face-face des particules primaires conduisant à des agrégats, mais seulement des liaisons bord-bord entre particules primaires, qui joueraient un rôle de charnières (Tessier, 1975). Mais cette déformation est certainement limitée du fait que les particules possèdent une certaine rigidité.

Par rapport aux principales espèces minéralogiques, trois grands types d'empilements sont à considérer (Pédro, 1994). (Figure 1.13)

- **Empilement ordonné.** Dans ce cas les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (kaolinites ou illites).
- **Empilement semi-ordonné (ou désordre translationnel).** Les feuillets successifs présentent des translations «semi-définies». Les feuillets sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.
- **Empilement désordonné (ou désordre turbostratique).** Dans ce cas d'empilement, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.

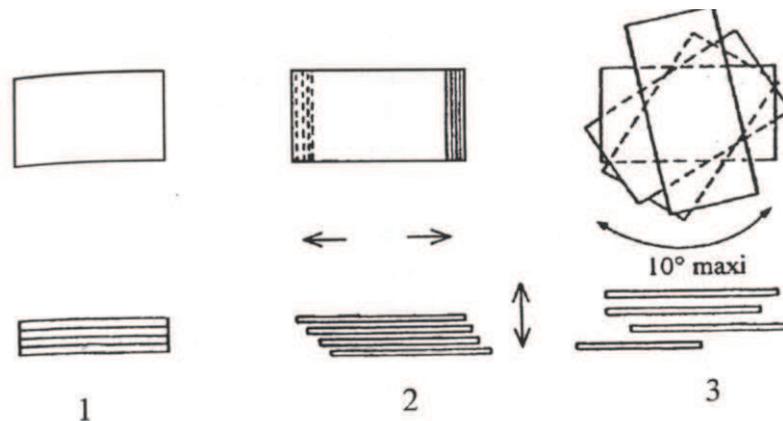


Figure 1.13: Différents types d'empilement dans le cas des phyllosilicates

(1: ordonné; 2 : semi-ordonné ; 3 : désordonné) (Nevila J., 2003)

Dans le cas des minéraux interstratifiés, les types d'empilements sont constitués par la superposition de feuillet :

- de nature différente (Exemple de l'*illite-smectite*, *vermiculite-smectite*, etc.).
- de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires. C'est le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau (Ben Rhaiem *et al.*, 1986 et 1987)

- par la nature et le remplissage interfoliaire (Exemple de l'illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables).

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés (Ahn et Peacor, 1986; Andreoli *et al.*, 1989; Moore et Reynolds, 1989; Drits et Kossovskaya, 1991; Elsass *et al.*, 1997).

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés (Figure 1.14):

- **Interstratifications ségréguées.** Une particule donnée présente des séquences AAABBB. Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.
- **Interstratifications régulières.** Une particule donnée comporte alors des séquences ABABAB...AB. Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ($d_T = d_A + d_B$). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à d_T .
- **Interstratifications aléatoires,** type se plaçant entre les deux décrits précédemment. Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (00l) irrationnelles (Méring, 1949; Pédro, 1994), et leur interprétation est très délicate.

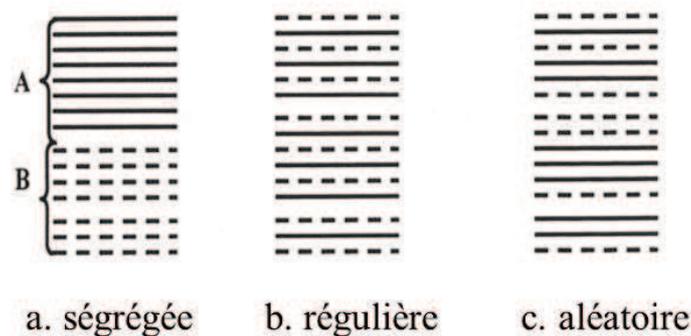


Figure 1.14 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée (Nevila JOZJA, 2003)

Structures granulaires et de type gel

Concernant les structures granulaires, au sein des particules, les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å (Touret *et al.*, 1990). Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les paramètres physico-chimiques du milieu.

Les particules sont séparées les unes des autres par d'importantes quantités d'eau mais elles ne sont cependant pas indépendantes. Du fait de la très grande étendue des feuillets dans leur plan et des forces d'attraction interfeuille, il se forme des connections entre particules par rapprochement de deux zones de feuillets extérieurs à deux particules adjacentes, ou par interaction bord-face entre feuillets. Les particules ainsi connectées forment des agrégats.

Dans le cas des suspensions très denses, voire des pâtes, les agrégats se regroupent à leur tour au sein de super-agrégats.

Cette organisation en particules, agrégats et parfois super-agrégats est caractéristique d'un milieu granulaire.

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement, voire la dispersion des particules, la suspension résultante est connue sous le terme de gel (Glaeser, 1953; Norrish, 1954; Pons, 1980; Ben Rhaiem *et al.*, 1986). Les gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5) voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å. (Figure 1.15)

L'ensemble forme un réseau très souple, aux propriétés importantes de viscosité et de thixotropie (Glaeser, 1953).

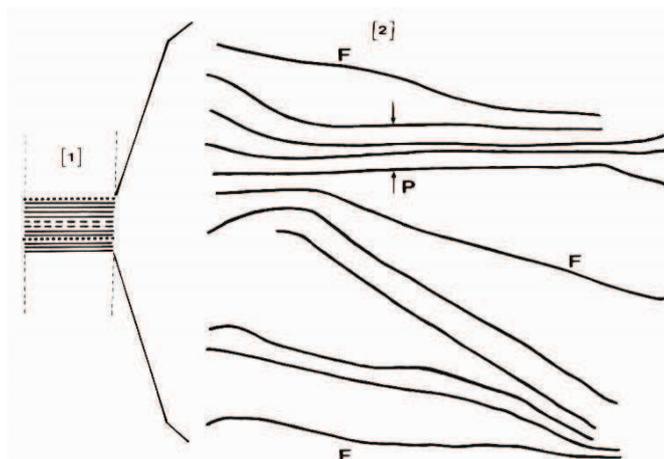


Figure 1.15 : Représentation schématique du gel à température ambiante (observé à -10°C).

(Nevila JOZJA, 2003) ; F : Feuille isolé P : Particule

Organisation de l'espace poral

L'organisation des matériaux argileux (du feuillet à l'assemblage d'agrégat) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est prise en considération. La dimension, la forme la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie du matériau argileux, de son caractère gonflant, du fluide interstitiel et des contraintes. Touret et Pons (1989) ont décrit l'existence de trois types d'espace lié à l'organisation de la phase solide (Figure 1.16).

- ♣ **Espace interfoliaire** sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.
- ♣ **Espace interparticulaire** séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées (Pusch, 1982); dans ce type d'espace la double couche peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.
- ♣ **Espace interagrégat** a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

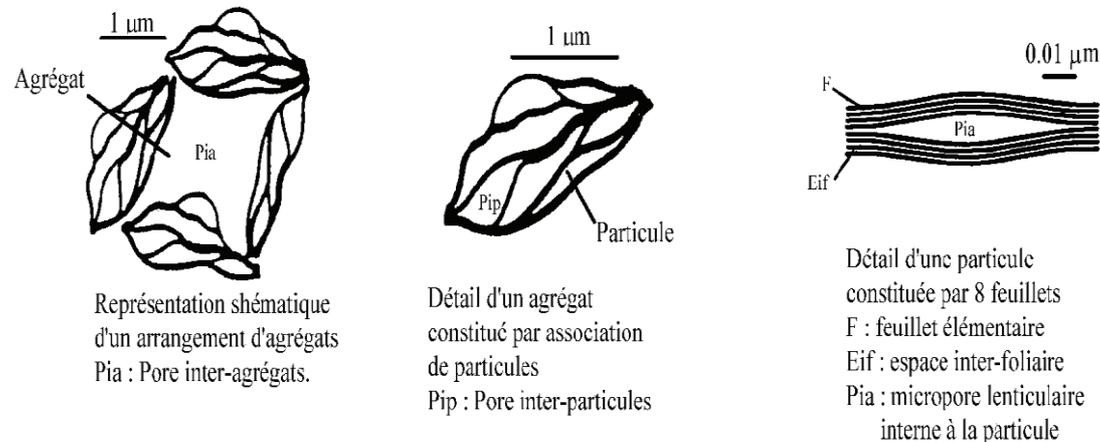


Figure 1.16: Différents types d'espaces poraux (Touret *et al.*, 1990).

1.4.4.3. Différents types d'eau

La répartition de l'eau au sein de ces différents types d'espace poral donne une vision intéressante de l'évolution structurale et texturale des suspensions. La présence d'eau sous forme liquide ou gazeuse joue aussi un rôle important sur le comportement rhéologique d'un matériau argileux. On définit notamment:

à l'échelle des particules: l'eau adsorbée constituée de l'eau d'**hydratation** des feuillets (1 à 4 couches). L'écoulement de cette eau interfoliaire est de type diffusif; l'eau située dans les micropores (3 à 5 nm) adsorbée sur la surface externe. (Ben Rhaiem *et al.*, 1986) ; l'eau capillaire située dans les espaces interparticulaires des argiles partiellement saturées Elle coexiste avec l'air.

à l'échelle de l'agrégat: l'eau libre qui se trouve dans l'espace inter-agrégats (Gaboriau, 1991, Faisandier, 1997). Elle s'écoule entre les grains. Son écoulement est gouverné par la loi de Darcy.

1.4.4.3. Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants:

- la combinaison de feuillets ;
- le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre ;
- la charge de la couche ;
- la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...).

Quelques critères secondaires sont le polytypisme (ou mode d'empilement), la composition chimique, le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés. Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

♣ Minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite.

♣ Minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la muscovite. Ce minéral s'apparente à la phlogopite mais présente des substitutions tétraédriques ; un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium et le déficit de charge est compensé par l'introduction de K^+ dans l'espace interfoliaire.

♣ Minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène.

♣ Minéraux interstratifiés

L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 (Tableau 1.2). Une telle classification a été déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996).

Tableau 1.2 : Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Triocétaédriques
1:1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2:1	0.4 à 1.2	SMECTITES	
		Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	2	MICAS	
		Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂

Nous détaillerons dans ce qui suit les minéraux les plus importants

Kaolinite

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition (Al₂)(Si₂)O₅(OH)₄ par demi-maille.

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Figure 1.17). La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

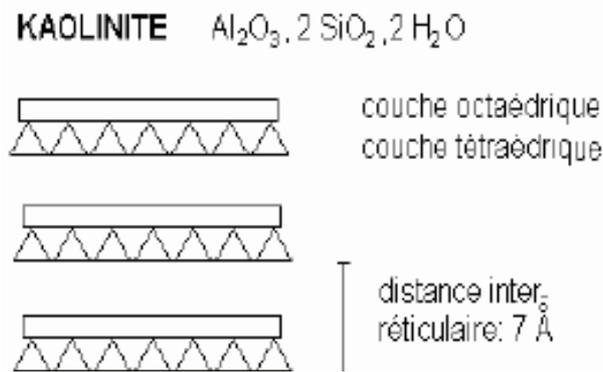


Figure 1.17: Représentation schématique de la structure d'une Kaolinite

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 1.18).

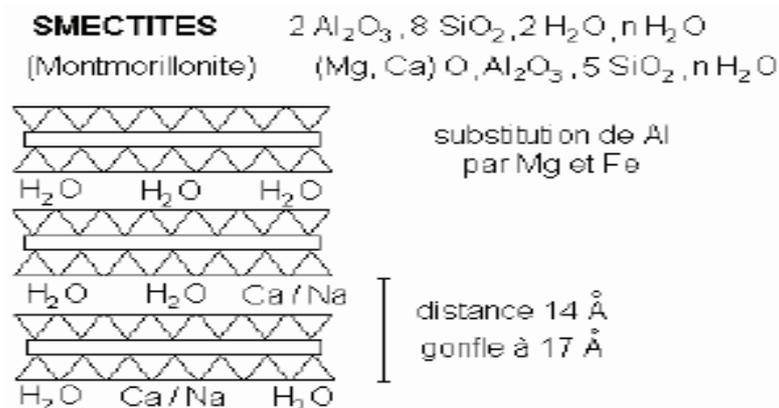


Figure 1.18: Représentation schématique de la structure d'une Smectite

Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et 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'intercaler dans l'espace interfoliaire. 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 dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être en partie remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer au-delà de 25 % du silicium dans la couche tétraédrique.

Illite

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1 (Figure 1.19). Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible.

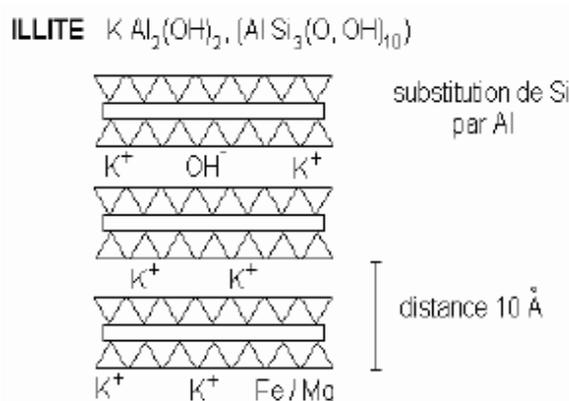


Figure 1.19: Représentation schématique de la structure d'une Illite

Chlorite

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de Mg ou Al chargé positivement (Figure 1.20). L'épaisseur de feuillet atteint 14 Å. Les chlorites sont stables à haute température.

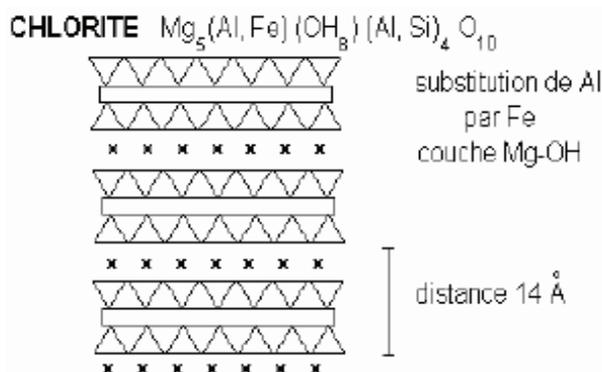


Figure 1.20: Représentation schématique de la structure d'une Chlorite

Chapitre 2 :
Matériel et méthodes

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

2.1. Matériaux utilisés

2.1.1. Argiles

Lieux d'échantillonnage

Les deux argiles utilisées dans ce travail sont des argiles tunisiennes. L'argile de Gafsa provenant du centre ouest du pays est prélevée de la mine de Djebel Stah. La deuxième argile est prélevée de la mine de Borj Chekir située dans le nord du pays (Figure 2.1). Ces deux argiles sont à dominance de smectites.



Figure 2.1: Lieux d'échantillonnage des argiles utilisées.

Traitement de l'argile

La caractérisation de l'argile nécessite une fraction relativement pure pour donner un bon résultat de composition de la roche. Il faut éliminer les impuretés liés à la fraction argileuse et d'essayer d'homogénéiser l'espace interfoliaire. Dans ce but on a procédé comme suit :

- Élimination de la fraction organique

On procède à éliminer les déchets organiques, les graviers et toute sorte d'impureté de grande taille à la main et fait une attaque acide pour détruire la fraction organique de petite taille avec une solution d'acide chlorhydrique HCl de faible concentration de l'ordre de 0,2 M afin de ne pas détruire la structure de l'argile.

- Broyage et tamisage à sec de l'argile brute.
- Séparation de la fraction argileuse par centrifugation et sédimentation
- Echange sodique.

Une masse d'argile tamisée (100 g), estt mis 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 est répétée en moyenne 6 à 7 fois jusqu'à saturation.

Grace à ces opérations les ions initialement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile se substituent complètement par le sodium, ce qui conduit à une argile sodique.

- Lavage, par centrifugation, de l'argile sodique par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une argile pure.
- Dialyse de cette fraction argileuse pour éliminer les chlorures restants.
- Séchage à 60 °C, broyage et tamisage de cette argile purifiée.

2.1.2. Sable moyen

Le sable moyen est utilisé pour augmenter la perméabilité des argiles ; il est dénommé commercialement H2F. Il représente avec l'argile le milieu poreux de travail qui est susceptible de décolorer l'effluent synthétique. Ce sable est caractérisé par un diamètre moyen compris entre 0,4 et 0,5 mm, un coefficient d'uniformité, déterminé au cours des études précédents, de l'ordre de 2, une porosité de 0,4 et une densité apparente de 1,4 (fiche technique de la sablonnière Friedrich) sa conductivité hydraulique est de l'ordre de 8×10^{-4} m/s.

2.1.3. Colorant

Le polluant de travail est un colorant synthétique utilisé par les industries de textile et de tanneries. Ce colorant est dénommé dans le marché commercial Foron Bleu 291 (FB). Il fait partie de la famille des azoïques qui sont les plus utilisés et les plus dangereux. Sa formule chimique est $C_{19}H_{21}BrN_6O_6$ et sa structure est donnée par la figure 2.2

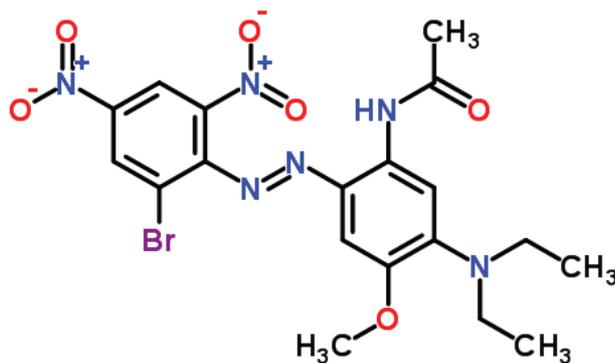


Figure 2.2: structure chimique du Foron Bleu 291

La longueur d'onde dans laquelle le FB a la plus haute absorbance, a été déterminé par balayage de tout le domaine du visible (400 – 800 nm) Le FB absorbe bien à 579 nm, dans tout le travail on utilisera cette longueur d'onde pour doser le colorant FB (Figure 2.3).

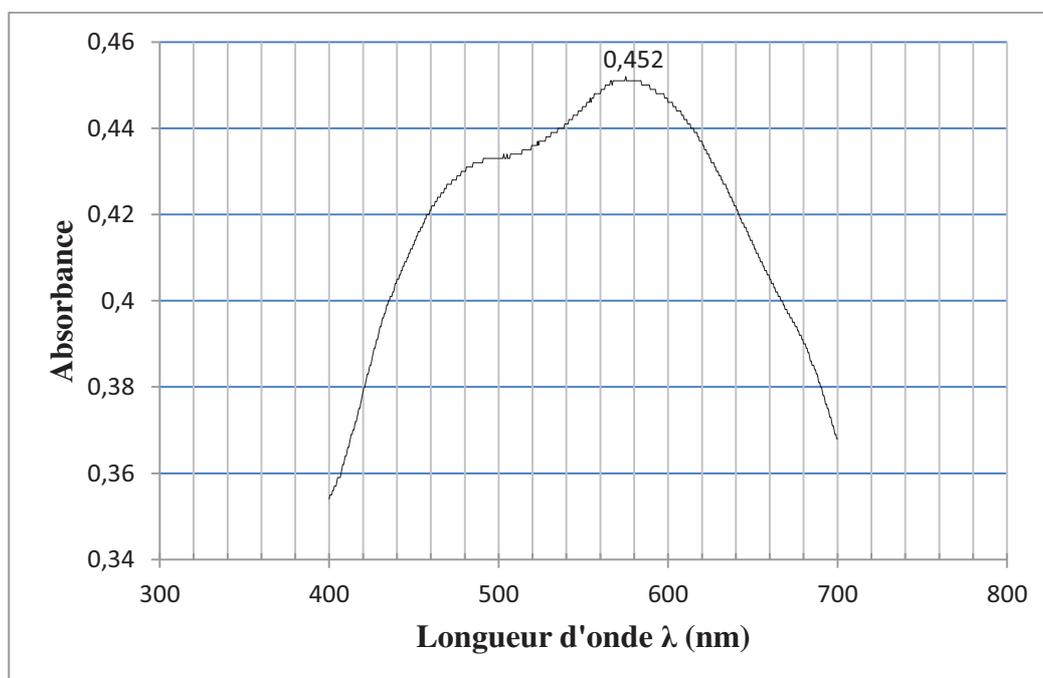


Figure 2.3 : Longueur d'onde optimale du FB dans le domaine du visible

2.1.4. Traceur : fluorescéine

La fluorescéine est un traceur hydrologique utilisé pour tracer les cours d'eau souterrains, les résurgences et même les fuites. Dans cette étude de laboratoire, elle est utilisée comme référence pour caractériser le transport convectif-dispersif d'un soluté non réactif à travers une colonne de milieu poreux. Elle est considérée comme une molécule inerte qui ne réagit pas avec le milieu poreux constitué par l'argile et le sable moyen. La **fluorescéine** dite encore **uranine** ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ou 3H-xanthene-3-one) (Figure 2.4) est une substance chimique complexe composée de deux molécules de phénols liées à un cycle pyrane lui-même relié à un acide benzoïque. Cette substance dérivée du xanthène, acide, de couleur rougeâtre vue en transparence, est verte-fluo vue par réflexion de la lumière du jour, émet une lumière réfléchie de longueur d'onde 532 nm de fluorescence lorsqu'elle est excitée sous la lumière incidente de longueur d'onde 488nm.

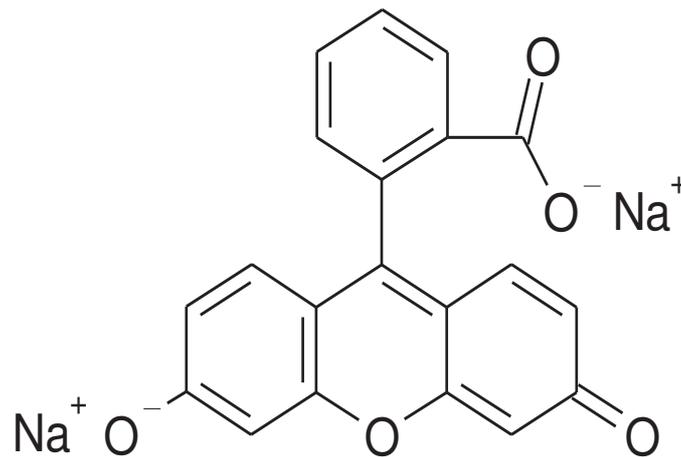


Figure 2.4 : Structure chimique de la molécule de fluorescéine

2.2. Méthodes pour la caractérisation des matériaux

2.2.1. Diffraction des rayons X

Les diagrammes de DRX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre adapté à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. La configuration du dispositif expérimental est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Ce dispositif est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diagrammes sous incidence fixe.

Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. L'une de ces rotations permet de régler l'angle d'incidence α du faisceau alors que l'autre, contrôlée à l'aide d'un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe normal à sa surface, ce qui permet une répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Le mouvement de translation assure pour sa part le positionnement de l'échantillon de sorte que sa surface intercepte le faisceau de rayons X incident sur l'axe de rotation du montage. Les diagrammes en réflexion asymétrique qui sont alors obtenus présentent, après calibration, une précision angulaire suffisante pour effectuer des affinements structuraux (Masson et al., 1996). Le domaine angulaire balayé est alors compris entre 5 et 120° en 2θ (angle d'incidence). Le temps de pose est de 20 min. La radiation $K\alpha_1$ du cuivre (de longueur d'onde=1,540598 Å) utilisée a été produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Cette radiation est de loin la plus utilisée en analyse par DRX, étant donné qu'elle offre un compromis raisonnable entre la dispersion des pics et le domaine de d (distance interréticulaire) mesurable pour la plupart des phases analysées (Jenkins et Snyder, 1996). La radiation Cu $K\alpha_1$ a été obtenue par filtration à l'aide d'un système optique approprié afin d'éliminer la radiation $K\alpha_2$ avec laquelle elle constitue un doublet, la raie Cu $K\alpha$. Les caractérisations par DRX ont été réalisées sur des poudres non orientées et sur des lames orientées.

Dans le cas d'échantillons en poudre, les diffractogrammes X obtenus comportent les réflexions 001 et $hk0$. Ils permettent aussi de distinguer les phases argileuses des phases non argileuses.

Lorsque des lames orientées sont utilisées, les diffractogrammes comportent les réflexions 001. Les lames orientées sont obtenues par dépôt direct d'une suspension diluée (5%) d'échantillon sur une lame de verre dépolie, évaporée à l'air libre

Pour une meilleure identification des différentes phases argileuses et non argileuses, trois films orientés de chaque échantillon ont été systématiquement préparés (séchés à l'air libre, traités à l'éthylène glycol et chauffés sous air à 550 °C).

2.2.2. Spectrométrie infrarouge IR

L'absorption des infrarouges (IR) résulte du changement des états vibrationnel et rotationnel d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales.

Cette technique est basée sur l'absorption par les matériaux d'ondes électromagnétiques (dans le domaine de l'infrarouge, de 2,5 à 25 μm) 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 transformé 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 ; 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 les 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.

Les spectres IR sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Nicolet infrarouge 200.

2.2.3. Fluorescence X

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en oeuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une analyse statistique.

Le dispositif de fluorescence X utilisé dans cette étude est de type « X-ray WorkStation Série ARL 9900 »

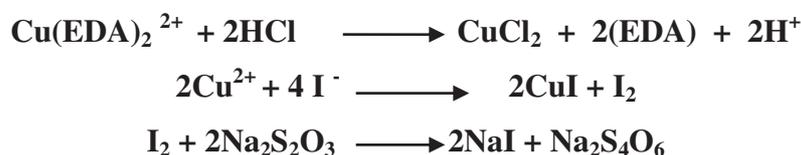
2.2.4. Quantification du CEC par la méthode de l'éthylène diamine de cuivre

La quantité des cations interfoliaires échangeable définit la capacité d'échange cationique (CEC) exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile calcinée. Les résultats sont ainsi indépendants de l'état d'hydratation initial du minéral. La plupart des méthodes utilisées sont basées sur l'échange direct des cations. Nous avons choisi d'utiliser la méthode de l'éthylène diamine de cuivre.

La méthode utilisée pour déterminer la CEC est celle d'un dosage en retour du complexe éthylène diamine de cuivre (Mantin, 1969). Cette méthode consiste à mélanger une masse $m = 1$ g d'argile avec 8 ml du complexe $\text{Cu(EDA)}_2\text{Cl}_2$ de concentration 0,1 M. Puis on ajuste par l'eau distillée jusqu'à un volume $V_1 = 20$ ml.

La suspension obtenue est soumise successivement à une agitation pendant 30 minutes et une centrifugation à une vitesse de 1000 tr/min durant 5 minutes. On prélève un volume $V_2 = 15$ ml du surnageant auquel on ajoute 5 ml d'acide HCl 0,5 N et 2 g d'iodure de potassium KI.

On dose la quantité I_2 formé par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 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 :



Le dosage d' I_2 formé nous permet de déterminer la quantité de cuivre échangé par l'argile et donc la capacité d'échange cationique selon la formule suivante :

$$CEC = \frac{2(V_B - V_A) \times C_1 \times V_1}{V_2 \times m} \times 100 \text{ (még/100g d'argile)} \quad (1)$$

C_1 : Concentration de 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.

2.2.5. Méthode du bleu de méthylène

Les minéraux argileux ont la propriété de se présenter sous la forme de fines particules. Ils possèdent, de ce fait, une très grande surface de contact avec les solutions dans lesquelles ils baignent. Le rapport entre cette surface et la masse de l'échantillon est appelé surface spécifique.

L'adsorption du bleu de méthylène (BM) par l'argile est utilisée pour déterminer la capacité d'échange d'ions ainsi que la surface spécifique de l'argile (Phan Thi Hang, 1969).

Les caractéristiques, de la molécule de BM, sont estimées par Kipling (1960) a :

- Une surface de l'ordre de : 135 \AA^2
- Une formule chimique : $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$

La quantité de 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.

La mesure de la densité optique des solutions pour une concentration au bleu de méthylène inférieur à $7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ pour éviter la polymérisation du BM.

La surface spécifique est déterminée en utilisant la formule suivante:

$$S_s = AM \times \text{CEC} \times 6,02 \cdot 10^{-2}$$

S_s : surface spécifique (m^2g^{-1})

$AM = 135 \text{ \AA}^2$: la section de la surface de la molécule de BM qui s'adsorbe sur l'argile

CEC : la quantité adsorbée en milliéquivalent du bleu de méthylène par 100 g d'argile.

2.2.6. Spectrophotométrie ultraviolet/visible

Cette technique est une méthode de dosage directe qui ne nécessite pas la détermination de standard. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 dont le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \mu l c \quad (2)$$

avec: A : densité optique, nombre sans dimension ;

μ : coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) ;

l : longueur de la cuve, dans notre cas $l = 1 \text{ cm}$;

c : concentration de l'espèce à doser (mol L^{-1})

Le spectre UV-visible du Foron bleu solubilisée dans l'eau est caractérisé par une bande d'adsorption de longueur d'onde égale à 579 nm. Par ailleurs, nous avons vérifié que l'absorbance à 579 nm varie linéairement avec la concentration du FB (Figure 2.5).

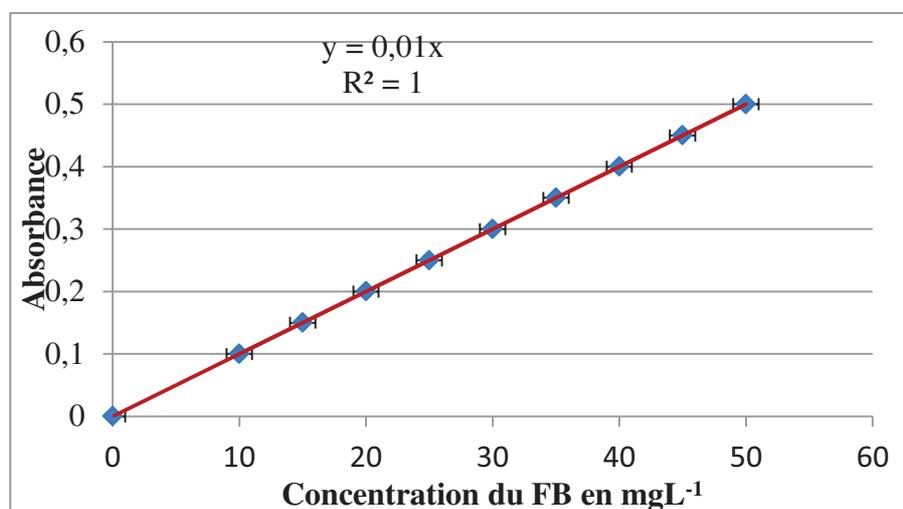


Figure 2.5: Courbe d'étalonnage : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en FB à 579 nm.

2.3. Réacteur fermé

2.3.1. Dispositif expérimental

Le protocole expérimental consiste à mettre en contact 1 g du dépolluant (Bentonite) et une solution de 100 ml du polluant (Colorant Foron Bleu) sur un agitateur magnétique (figure 2.6). Le mélange est agité constamment pendant 2 heures à l'aide d'un barreau aimanté à température ambiante. Après agitation, on procède à la séparation de la phase solide de la phase liquide par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de marque Thermo Scientific modèle Megafuge 40R. La phase liquide est utilisée pour la quantification de la fraction du colorant restante dans le liquide par UV-visible.



Figure 2.6: Schéma du réacteur fermé

2.3.2. Méthodes d'analyse

2.3.2.1. Cinétique d'adsorption/désorption

La concentration c_t de la solution en Foron Bleu dépend du temps de contact entre l'adsorbant (Argile) et l'adsorbat (FB) et est calculée à l'aide de l'équation (3):

$$c_t = \frac{DO_t - d}{c} \quad (3)$$

Où c est la pente de la courbe d'étalonnage de la concentration c_t en fonction de la densité optique DO_t et d est l'ordonnée à l'origine

La quantité du colorant FB adsorbé en mg/g à un temps donné est donnée par l'équation (4) :

$$q_t^{(n)} = \frac{V}{m} (c_i - c_t^{(n)} + (r-1) \sum_{i=0}^{n-1} c_t^i) \quad , \quad (4)$$

où q_t (mg g^{-1}) correspond à la quantité du colorant adsorbée au temps t , c_i (mg L^{-1}) et (mg L^{-1}) sont respectivement la concentration initiale et après la n ème étape de désorption en (FB) dans le surnageant, V (L) est le volume de la solution, m (g) est la masse de l'adsorbant (argile) et r est le ratio du volume du surnageant restant après l'étape de désorption par le volume initial. En outre, n est le nombre d'étape de désorption ($n > 0$) et $i=0$ et $n=0$ correspond à l'étape d'adsorption précédente.

Pour l'étape d'adsorption ($n=0$), l'incertitude sur la concentration instantanée et la quantité de (FB) adsorbée sont déterminées en utilisant l'extension de la dérivée total de c_t et q_t , comme c 'est démontré respectivement par les équations (5) et (6),

$$\frac{\Delta c_t}{c_t} = \frac{\Delta DO_t}{DO_t - d} + \frac{\Delta d}{DO_t - d} + \frac{\Delta c}{c} \quad \text{et} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta q_t}{q_t} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta c_i}{c_i - c_t} + \frac{\Delta c_t}{c_i - c_t} \quad (6)$$

où, Δc et Δd représentent l'erreur sur la pente c et l'ordonnée à l'origine d de la courbe d'étalonnage qui sont déterminées par la méthode des moindres carrés. En outre, Δv et Δm sont les erreurs respectives sur le volume et la masse.

Pour bien reproduire les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption du FB, nous avons utilisé les modèles les plus connus et les plus utilisés à savoir le modèle du pseudo premier ordre décrit par Lagergren (Lagergren *et al.*, 1898) et le modèle du pseudo second-ordre décrit par Ho et Mc Kay (Ho & Mc Kay, 1999; Ho & Mc Kay, 2000). La constante de la cinétique d'adsorption/désorption est calculée à partir de la forme linéaire de ces deux modèles.

Le pseudo premier-ordre de la cinétique du processus d'adsorption/désorption est donné par l'équation de Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

où q_e [mg g^{-1}] est la concentration en colorant adsorbée ou desorbée à l'équilibre, k_1 [min^{-1}] est la constante cinétique. Pour l'adsorption, l'équation différentielle ordinaire a été intégrée de $t=0$ à t . de plus, on a supposé que q_t était égale à zéro à $t=0$, qui aboutit à l'équation (8)

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Dans le cas où la concentration adsorbée à $t=0$ est égale à q_e^0 , la solution analytique de l'équation (7) peut s'écrire comme suit pour la désorption:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) + q_e^0 e^{-k_1 t} \quad (9)$$

La cinétique d'adsorption du pseudo second ordre est donnée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

où k_2 ($\text{min}^{-1} \text{g mg}^{-1}$) est la constante du pseudo second-ordre. La solution analytique de l'équation (9) a été obtenue en utilisant le temps d'intégration de $t=0$ à t et en supposant que q_t est égale à zéro à $t=0$. Ensuite, la quantité du colorant fixée par l'adsorbant peut s'écrire comme suit:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (11)$$

Pour la cinétique de désorption du second-ordre, l'expression correcte de l'équation (10) doit être multipliée par -1 étant donné que la quantité fixée diminue en fonction du temps

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

La solution analytique de cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$q_t = \frac{q_e(q_e^0 - q_e)k_2 t + q_e^0}{1 + (q_e^0 - q_e)k_2 t} \quad (13)$$

Pour les modèles du pseudo-premier ordre et second ordre de la cinétique d'adsorption/désorption, la quantité du colorant FB fixée par l'échantillon d'argile a été estimée à partir de la moyenne des dernières valeurs d'adsorption ou de désorption. Les

constantes k_1 and k_2 ont été quantifiés en utilisant un ajustement manuel de la solution analytique appropriée (Equations (8), (9), (11) and (13)) avec les données expérimentales.

2.3.2.2. Isotherme d'adsorption

Pour modéliser l'isotherme d'adsorption du FB par l'argile nous avons utilisé deux modèles connus : ceux de Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir (Langmuir, 1916, 1918) est basé sur les hypothèses suivantes: (i) la formation d'une seule couche de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, (ii) l'existence de sites définis d'adsorption (iii) l'uniformité de la surface du solide avec absence des interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir peut s'écrire de la façon suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (14)$$

où q_m (mg g^{-1}) représente la capacité d'adsorption c à saturation et b (L mg^{-1}) représente la constante d'équilibre de l'adsorption. Ces deux paramètres dépendent de la température et des conditions opératoires. La forme linéaire de l'équation (15) permet de déterminer les paramètres q_m et b et peut s'écrire comme suit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (15)$$

Par le traçage de la courbe $1/q_e$ en fonction de $1/c_e$, on peut obtenir q_m à partir de l'ordonnée à l'origine et b à partir de la pente de la courbe de tendance.

Le modèle de Freundlich (Lyva-Ramos et al., 1995) est communément utilisé car il est plus facile à utiliser que le modèle de Langmuir. Le modèle de Freundlich peut être appliqué à plusieurs cas pratiques différents, comme par exemple dans le cas de l'adsorption multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Freundlich peut être décrit comme suit:

$$q_e = k_f c_e^n \quad (16)$$

où, k_f [$\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1}$] désigne la capacité d'adsorption et n [-] l'intensité d'adsorption. k_f et n peuvent être déterminé respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite décrite de la forme linéaire de l'équation (16):

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + n \ln(c_e) \quad (17)$$

Dans la littérature les modèles d'adsorption à trois paramètres ont été récemment introduits par combinaison des caractéristiques des modèles de Langmuir et Freundlich. Par exemple

dans le modèle de Redlich–Peterson (Equation 18), le mécanisme d'adsorption est hybride et non pas une adsorption en monocouche idéale (Hamdaouia, 2007)

$$q_e = \frac{Ac_e}{1 + Bc_e^\beta} \quad (18)$$

où A ($L g^{-1}$) est la constante de l'isotherme de Redlich–Peterson, B est une constant exprimée en $(L mg^{-1})^\beta$, et β est un exposant qui varie entre 0 et 1.

A une forte concentration de l'adsorbat en phase liquide, le modèle de Redlich–Peterson se réduit au modèle de Freundlich, avec $k_f = A/B$ et $n = 1 - \beta$. Pour $\beta = 1$, Eq. (18) représente le modèle de Langmuir, avec $b = B$ and $q_m = A/b$.

Dans notre étude les paramètres des équations utilisées pour décrire l'isotherme d'adsorption du FB par la bentonite ont été déterminé par la méthode des moindres carrés (MMC) (par exemple (15) et (17)) ou bien l'ajustement manuel pour les équations des données expérimentales (par exemple (14) and (16)) en variant les paramètres donnés par les modèles pour minimiser l'erreur quadratique moyenne (EQM) (Eq. 20).

2.3.2.3. Détermination de la forme linéaire par la méthode des moindres carrés

On considère un nuage de points $M_i(x_i, y_i)$ que l'on désire ajuster au mieux par une courbe mathématique de type $X \mapsto Y = f(X)$ dont f est une fonction affine. On recherche les paramètres de f , minimisant la somme des carrés des distances entre Y_i et $f(X_i)$. On cherche alors à minimiser (par régression) la somme :

$$D = \sum_1^n [Y_i - f(X_i)]^2 \quad (19)$$

f est de la forme : $f \rightarrow Y = aX + b$

avec :

$$a = \frac{n \sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \quad (20)$$

$$b = \frac{\sum Y_i \sum X_i^2 - \sum X_i Y_i \sum X_i}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2} \quad (21)$$

n est le nombre de mesures effectuées

Les erreurs sur a et b respectivement Δa et Δb sont données par :

$$\Delta a = \sigma \sqrt{\frac{n}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}} \quad (22)$$

$$\Delta b = \sigma \sqrt{\frac{\sum X_i^2}{n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}} \quad (23)$$

L'erreur quadratique moyenne σ est donnée par :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon_i^2}{n-2}}$$

avec :

$$\varepsilon_i = Y_i - (aX_i + b) \quad (24)$$

2.3.2.4. Modélisation thermodynamique

Les fonctions d'état thermodynamique, telles que l'énergie libre, enthalpie et entropie, sont des indicateurs importants pour estimer les mécanismes des processus d'adsorption. L'énergie standard de Gibbs (ΔG) en appliquant l'équation thermodynamique suivante (Ozdemir et al., 2011):

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (25)$$

La variation de l'enthalpie ΔH (J mol^{-1}) et de l'entropie ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) ont été estimés en utilisant l'équation de Van't Hoff (Kaur & Datta, 2011).

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (26)$$

où R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T (K) est la température de la solution et k_d (L kg^{-1}) est le coefficient de distribution du colorant entre la couche adsorbée et la solution.

2.3.2.5. Erreur de quantification

Le coefficient de détermination (R^2) n'est pas la seule méthode pour savoir si les données expérimentales représentent bien une droite ou une courbe. Par conséquent, nous avons quantifié l'erreur quadratique moyenne pour déterminer les meilleurs paramètres d'ajustement pour les modèles cinétiques ou isothermes d'adsorption décrits dans la section précédente. RMSE est définie par:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p ((q_{i,\text{cal}} - q_{i,\text{exp}}) / q_{i,\text{exp}})^2} \quad (27)$$

où $q_{i, \text{cal}}$ (mg g^{-1}) est la quantité calculée du colorant adsorbée en utilisant les modèles cinétique ou de l'isotherme d'adsorption, $q_{i, \text{exp}}$ (mg g^{-1}) est la quantité du colorant adsorbé mesurée expérimentalement, et p est le nombre de points expérimentaux.

2.4. Colonne de percolation utilisée lors des essais de transport

2.4.1. Colonne de laboratoire

La colonne utilisée est en verre afin de limiter les interactions chimiques entre la solution du travail et le matériel expérimental (Figure 2.7). La colonne mesure 36 cm de longueur et 3,9 cm de diamètre. Elle est alimentée en solution par une pompe péristaltique (Masterflex L/S) en amont et munie d'un déversoir en aval.

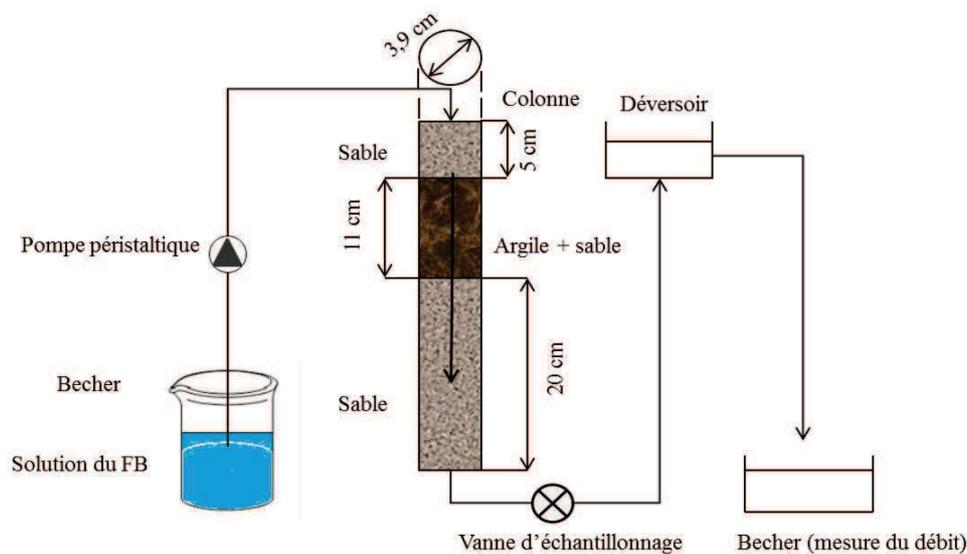


Figure 2.7 : Colonne de milieu poreux équipée d'une pompe d'alimentation et d'un système de prélèvement

2.4.2. Protocole de remplissage de la colonne

Le remplissage de la colonne est réalisé en trois étapes : on applique tout d'abord un géotextile contre la face interne de la colonne qui présente deux ouvertures pour empêcher la sortie des grains de sable et des particules d'argile (Figure 7a) et on remplit la première partie de la colonne (20 cm) en sable moyen (H2F) par sédimentation dans l'eau afin d'assurer une saturation complète. Ensuite on procède au remplissage à sec du mélange (Argile + sable) entre les deux embouts sur une longueur de 11 cm et on complète les 5 cm restant par du sable H₂F. Ce mode de remplissage permet d'avoir une répartition homogène entre la fraction sableuse et argileuse. Le fait de placer le milieu poreux de travail (Argile + sable) entre deux milieux de sable permet d'uniformiser l'écoulement de part et d'autre de cette zone. En troisième lieu on chasse l'air piégé dans la colonne par

imbibition d'eau par le bas.

Le haut de la colonne est muni de deux ouvertures (Figure 2.8) : l'une pour l'alimentation en solution du colorant et l'autre pour purger l'air résiduel dans le milieu poreux. Cette deuxième ouverture nous permet aussi d'appliquer une concentration maximale en colorant (Traceur ou polluant) par fermeture de la vanne de sortie de la colonne en bas.

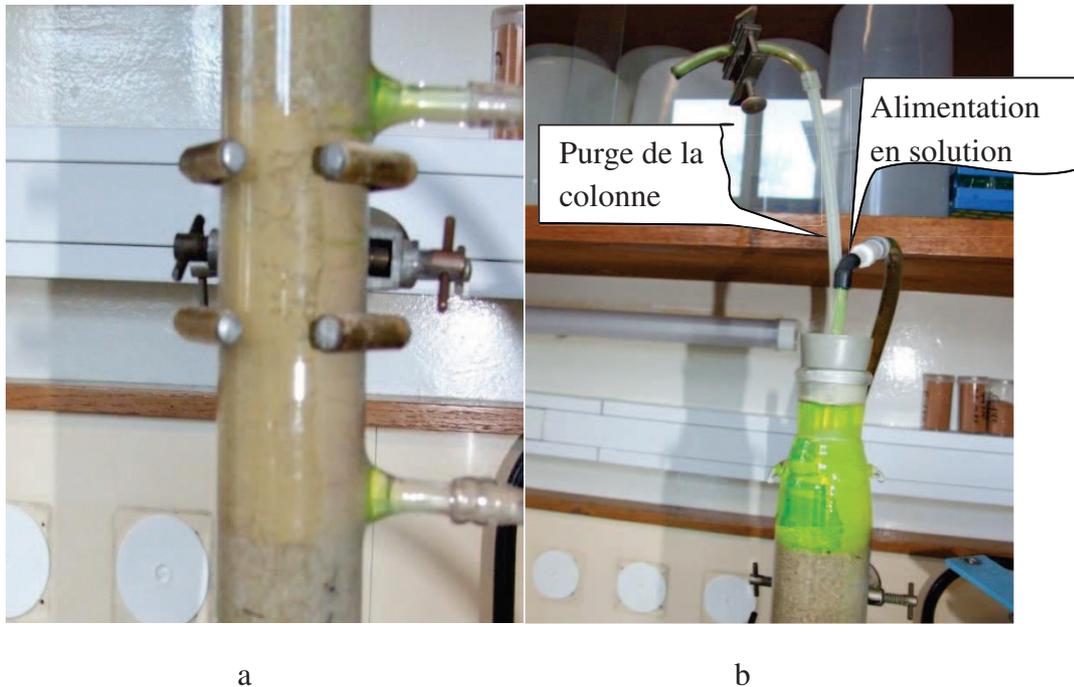


Figure 2.8 : Détails de la colonne

(a) : partie de la colonne renfermant le mélange (sable + argile) portant les deux ouvertures latérales en embout.

(b) : partie montrant les deux ouvertures en haut de la colonne.

2.4.3. Mode de prélèvement des échantillons

Pour le traceur on n'a pas besoin de prélever des échantillons car la détection de la fluorescéine est faite à l'aide d'un fluorimètre portable (Figure 8). Ce fluorimètre est équipé d'une fibre optique placée dans le tuyau à la sortie de la colonne. Les signaux sont pris automatiquement tous les 10 secondes, stockés dans l'appareil puis sont transmis à un ordinateur et transformés en concentration.

Les échantillons du colorant sont pris manuellement à la sortie de la colonne grâce à une vanne à trois voies à des intervalles de temps bien déterminés. La récupération de ces échantillons se fait dans des piluliers en verre blanc puis la quantification se fait par spectrophotométrie.

2.4.4. Fluorimètre à fibre optique

Le fluorimètre à fibre optique (Figure 2.9) a été développé par VEGAS de l'Université de Stuttgart (Barczewski et Marschall, 1987) et fabriqué par l'entreprise Hermes Messtechnik (Stuttgart) pour étudier les écoulements souterrains. Les débits sont généralement faibles et la durée de mesure est longue. Les expériences typiques durent des heures, voire des semaines. Par conséquent, une méthode de mesure qui reçoit automatiquement des données sans autre entretien est nécessaire. Le fluorimètre à fibre optique peut être utilisé dans certaines conditions dans les eaux de surface, les usines de traitement des eaux usées, les colonnes de laboratoires etc...



Figure 2.9 : Fluorimètre portable

2.4.5. Principe de mesure

Les mesures des courants dans la nappe phréatique sont généralement réalisées par marquage par des colorants. On introduit une quantité connue de colorant dans un emplacement dans le sol et on suit son évolution à un autre emplacement.

Jusqu'à présent, la seule possibilité était l'échantillonnage à des intervalles de temps réguliers et l'analyse en laboratoire. Un fluorimètre à fibre optique peut remplacer le personnel et réduire le coût d'une manière significative. La concentration du colorant est mesurée in situ. Les résultats de mesure sont sous forme numérique et peuvent être facilement traités par un programme supplémentaire sur un ordinateur.

Le fluorimètre (Figure 2.10) génère la lumière avec laquelle le colorant est excité pour émettre de la fluorescence à l'aide d'une source de lumière (Barczewski & Marschall, 1992).

Selon le colorant, un filtre de couleur est présent en face de la source lumineuse pour le confinement du spectre optique. La lumière est amenée au point de mesure par l'intermédiaire d'un guide de lumière. La lumière fluorescente est également conduite à travers un guide de lumière vers le détecteur, qui est également équipé d'un filtre de couleur. Le détecteur se compose d'un photomultiplicateur très sensible. Selon le convertisseur numérique-analogique un autre gain de ce signal est fourni. Le signal numérique est ensuite, selon le cas, soit stocké dans sa propre mémoire de l'appareil, ou directement à une interface sur un PC.

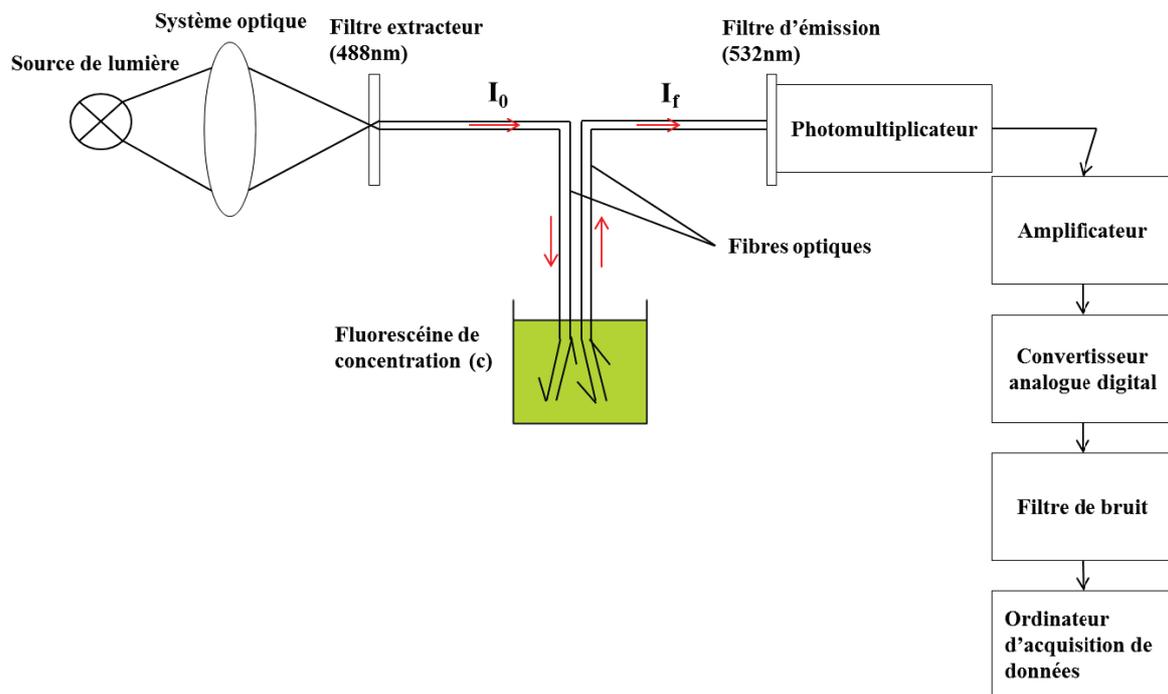


Figure 2.10 : Schéma de principe du fonctionnement des fibres optiques

L'intensité de fluorescence émise I_f en résulte de l'équation (28) (Barczewski et *al.*, 1992)

$$I_f = I_0 (1 - e^{-ecd}) \varphi_f \quad (28)$$

avec I_0 l'intensité de lumière apportée, e le coefficient d'extinction, c la concentration du colorant fluorescent, d la longueur du volume de mesure et φ_f l'efficacité quantique du colorant fluorescent. En utilisant l'équation 28, la concentration du colorant fluorescent peut être déterminée pour des très petites concentrations à partir de la mesure de l'intensité de fluorescence émise :

$$c = \frac{I_f}{I_0 d \varphi_f e} \quad (29)$$

2.4.6. Déroulement des expériences

Le but des expériences est la dépollution des effluents synthétiques de colorants utilisés dans l'industrie textile. Deux volets d'expérience ont été effectués. Les procédures de remplissage de la colonne et de l'injection de fluides sont identiques. Le premier volet des expériences a été consacré à la variation de la vitesse d'écoulement du fluide à travers le milieu poreux tout en gardant le pourcentage argile-sable constant (20% argile-80% sable). Plusieurs débits ont été étudiés allant du plus fort au plus faible (20 ml/mn, 15 ml/mn, 10ml/mn, 7ml/mn, 5ml/mn et 2ml/mn).

Le deuxième volet des expériences a porté sur l'étude du pourcentage du mélange en argile et en sable autrement dit l'influence de la texture du milieu poreux sur la dépollution des effluents teinturiers pour un débit de 10 mlmin⁻¹. Trois mélanges de milieux adsorbant ont été étudié (10% argile-90% sable ; 20% argile-80% sable et 30% argile-70% sable)

2.4.7. Méthodes d'analyse des données

2.4.7.1. Courbe de sortie adimensionnelle

Un créneau de soluté (traceur, polluant) de concentration C_0 est injecté en entrée du milieu à étudier pendant une durée t . En sortie, la concentration de soluté C mesurée en fonction du temps fournit une courbe de percée (Villiermaux 1985, Jury et Roth 1990, Gaudet et Vaucelin 2005). Pour comparer des expériences réalisées dans des conditions différentes, les résultats doivent être adimensionnés. On porte C/C_0 sur l'axe des ordonnées et t/τ sur l'axe des abscisses avec τ est le temps de séjour moyen du soluté dans le milieu poreux (milieu dépolluant).

2.4.7.2. Méthode des moments temporels

Pour analyser les courbes de percée, on utilise la méthode des moments temporels (Jury et Roth 1990, Schäfer 1991, Schoen et al. 1999, Szenknect 2003, Pang et al. 2003, Gaudet et Vaucelin 2005). Si l'on choisit l'origine des temps au début de l'injection du soluté, le moment d'ordre n de la courbe de percée est défini par :

$$M_n = \int_0^{\infty} t^n c(t) dt \quad (\text{MT}^{n+1}\text{L}^{-3}) \quad (27)$$

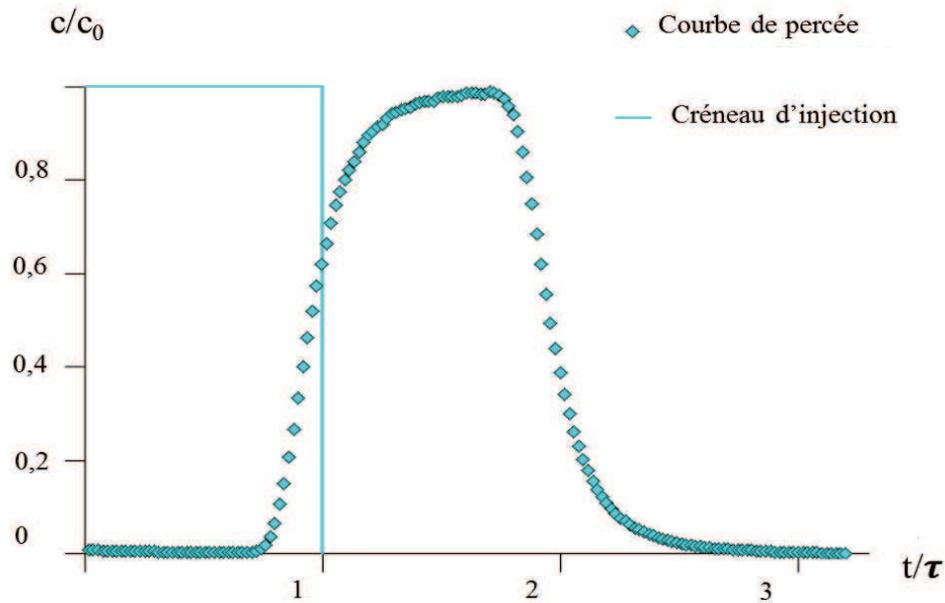


Figure 2.11: Exemple de courbe de percée (arbitraire)

Le moment normalisé $m_{n,t}$ est donné par :

$$m_{n,t} = \frac{M_{n,t}}{M_{0,t}} = \frac{\int_0^{\infty} ct^n dt}{\int_0^{\infty} c dt} \quad (T^n) \quad (28)$$

Moment d'ordre 0

Le moment d'ordre 0 de la courbe de percée M_0 donne accès à la masse ressortie de la colonne m et au bilan de la masse du soluté noté BM. Il est défini par le rapport de la quantité de soluté ressortie de la colonne et de la quantité de soluté qu'on y a injecté. En effet la quantité de soluté injecté dans le milieu poreux vaut $Q \times c_0 \times \Delta t$ (mg) (Q est le débit d'injection, c_0 est la concentration du soluté dans la solution injectée et Δt est la durée d'injection). La quantité ressortie est $Q \times M_0$ (mg). On aura donc :

$$BM = \frac{\text{masse de soluté ressortie}}{\text{masse de soluté injectée}} = \frac{\int_0^{\infty} c(t) dt}{c_0 \Delta t} \quad (29)$$

- Si $BM < 1$, le soluté n'est pas totalement ressorti du massif poreux. Il a donc subi des transformations irréversibles (adsorption sur la matrice poreuse)
- Si $BM = 1$, le soluté a subi des transformations ou pas de transformation du tout.

La masse ressortie de la colonne est donnée par l'équation 29. La surface sous la courbe de percé est estimée par la méthode des trapèzes

$$m = QM_0 \approx Q \int_A^B c(t) dt \approx Q \sum_A^B c_i(t) \Delta t_i \quad (\text{mg}) \quad (30)$$

Moment d'ordre 1

Le calcul du moment d'ordre 1 nous permet de déterminer la vitesse moyenne de pores v_m en utilisant le temps de séjour moyen τ du soluté dans le milieu poreux. En effet τ est défini comme étant le moment normalisé $m_{1,t}$ diminué de la durée du temps d'injection du soluté divisée par deux ($\Delta t/2$) donné par (Schäfer, 1991):

$$\tau \equiv \frac{L}{v_m} = m_{1,t} - \frac{\Delta t}{2} \quad (31)$$

avec L est la distance parcourue par le soluté.

Moment d'ordre 2

Le moment d'ordre 2 permet de donner le coefficient de dispersivité longitudinale α_L . En effet le moment normalisé d'ordre 2 s'écrit de la façon suivante :

$$m_2 = \frac{M_2}{M_0} = \frac{1}{3} \Delta t^2 + \frac{L}{v_m} \Delta t + \frac{L}{v_m^3} 2D_L + \frac{L^2}{v_m^2} \quad (32)$$

or $D_L \approx \alpha_L v_m$ donc on peut déduire α_L facilement.

2.5. Colonne pour l'étude de la perméabilité

Le dispositif expérimental est formé d'une colonne en verre de 40 cm de longueur et 5,5 cm de diamètre (Figure 2.12). Deux capteurs de pression sont placés latéralement dans la partie de la colonne contenant le milieu poreux d'étude (Argile + sable moyen) un géotextile est mis contre les perforations pour empêcher les particules solides d'emboucher les fibres optiques. Les capteurs de pressions sont connectés à un système d'enregistrement automatique. Le remplissage de la colonne se fait de la même façon que pour le protocole de dépollution des effluents teinturiers. La saturation du milieu poreux se fait lentement de bas en haut pour chasser l'air résiduel. Ensuite, l'eau est injectée grâce à une pompe péristaltique et l'écoulement se fait du haut en bas.

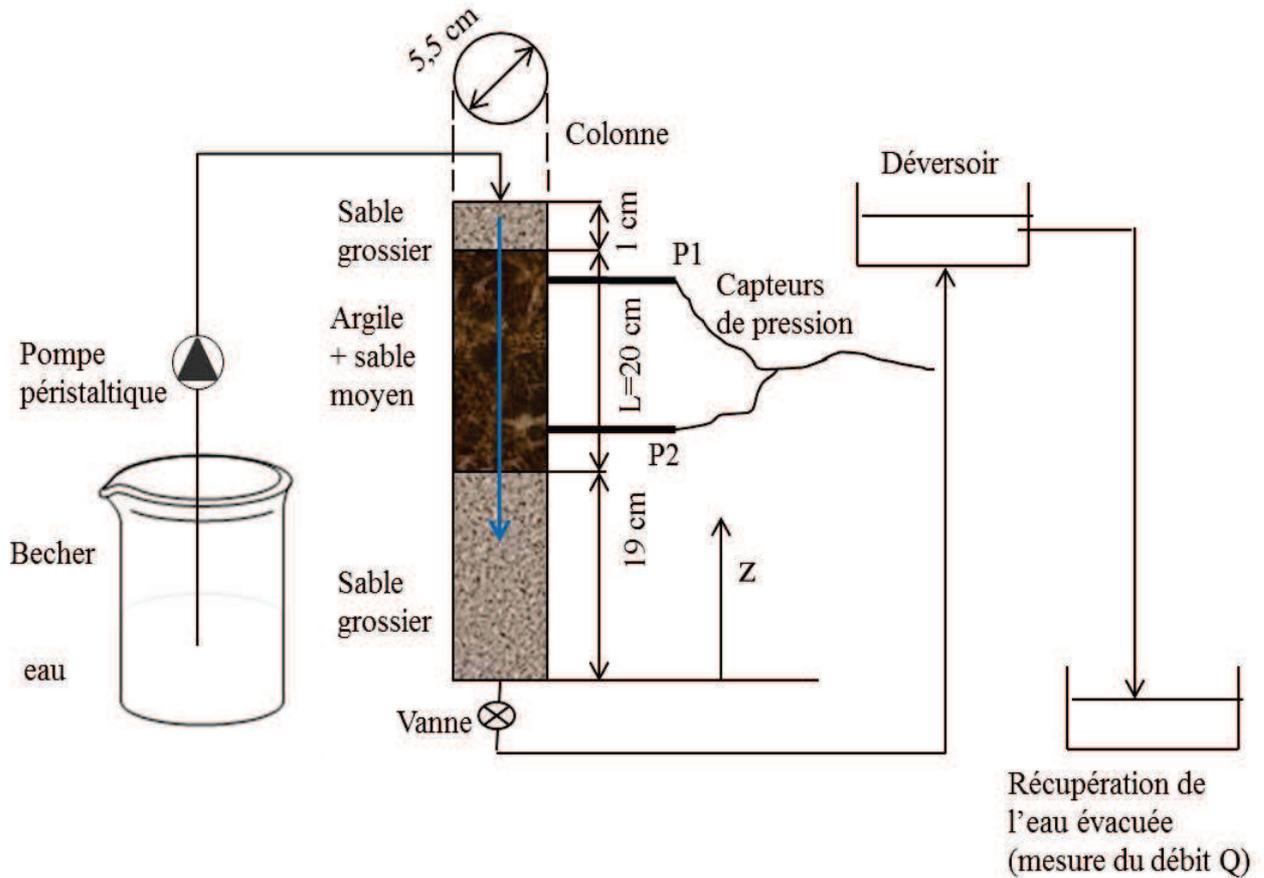


Figure 2.12 : Dispositif d'étude de la perméabilité du mélange (argile + sable)

Le but de cette manipulation est de déterminer la conductivité hydraulique du mélange (argile + sable). En effet, l'enregistrement des différences de pression entre les deux capteurs de pression permet de donner la perte de charge hydraulique (Eq. 32)

$$\Delta h = h_1 - h_2 = \frac{P_1 - P_2}{\rho g} + z_1 - z_2 \quad (33)$$

avec $L = (z_1 - z_2)$

Tout en mesurant le débit volumique Q (L^3T^{-1}) à travers la colonne pour un écoulement permanent établi, la conductivité hydraulique K est obtenue à partir de la loi de Darcy :

$$v_D = \frac{Q}{\frac{\pi D^2}{4}} = K \frac{\Delta h}{L} \quad (34)$$

où L est la distance entre les deux capteurs de pression.

2.6. Modèle numérique du transport réactif du FB en milieu poreux saturé

2.6.1. Modèle mathématique

Transport du traceur idéal

A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif (V.E.R) (Bear, 1972) d'un milieu poreux saturé en eau, l'équation tridimensionnelle du transport du traceur idéal s'écrit à partir de l'équation de conservation de la masse (Kinzelbach, 1992) :

$$\frac{\partial n_c c}{\partial t} = \text{div} \left[n_c (D_m \overrightarrow{\text{grad}} c + \overline{\overline{D}} \overrightarrow{\text{grad}} c - \vec{u} c) \right] + I \quad (35)$$

où n_c [-] est la porosité cinématique (ou efficace), D_m [m^2/s] le coefficient de diffusion moléculaire, $\overline{\overline{D}}$ (m^2/s) le tenseur de dispersion, \vec{u} (m/s) la vitesse moyenne de pores et I ($\text{kg}/\text{m}^3/\text{s}$) représente le flux de masse ajoutée par volume unité au sein du VER.

A l'équation du transport, il faut ajouter l'équation de quantité de mouvement (« loi macroscopique de Darcy ») permettant de calculer la vitesse moyenne de pore \vec{u} qui est reliée à la vitesse de filtration \vec{v}_f (ou de Darcy) par la relation suivante :

$$\vec{u} = \vec{v}_f / n_c \quad (36)$$

avec

$$\vec{v}_f = -\frac{\overline{\overline{k}}}{\mu} (\overrightarrow{\text{grad}} p + \rho g \overrightarrow{\text{grad}} z) \quad (37)$$

où $\overline{\overline{k}}$ (m^2) représente le tenseur de perméabilité intrinsèque, μ ($\text{kg}/\text{m}/\text{s}$) le coefficient de viscosité dynamique de l'eau, p ($\text{kg}/\text{m}/\text{s}^2$) la pression interstitielle de l'eau, ρ (kg/m^3) la masse volumique de l'eau, g (m^2/s) l'accélération gravitationnelle terrestre et z (m) la cote.

Dans le cas où l'écoulement principal coïncide avec l'axe des x , l'expression suivante est utilisée en pratique (valable au sens strict seulement pour un milieu poreux isotrope) (Bear, 1972):

$$\overline{\overline{D}}_{ij} = \alpha_T |\vec{u}| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_i u_j}{|\vec{u}|} \quad (38)$$

où α_L [m] et α_T [m] sont respectivement la dispersivité longitudinale et transversale, u_i et u_j sont les composantes (en directions i et j) de la vitesse interstitielle, δ_{ij} est le symbole de Kronecker ($\delta_{ij}=1$, si $i=j$; $\delta_{ij}=0$, si $i \neq j$).

Par analyse dimensionnelle, on peut démontrer que les coefficients de dispersion hydrodynamiques (D_{ij}'), incluant les effets de la dispersion (cinématique) et de la diffusion moléculaire en milieu poreux, définis par :

$$D_{ij}' = D_{ij} + D_m \quad (39)$$

sont fonction du nombre de Péclet (Pe)

$$Pe = \frac{ud_{50}}{D_0} \quad (40)$$

où u est la vitesse moyenne de pores en direction principale de l'écoulement (coïncidant avec l'axe des x), d_{50} est le diamètre moyen des grains ou des pores et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire (dans le fluide libre).

Pfannkuch (1963) a établi une relation empirique liant les coefficients de dispersion hydrodynamique D_L' et D_T' au nombre de Péclet (Pe).

$$\begin{aligned} \frac{D_{L,T}'}{D_0} &= \frac{D_m}{D_0} + \alpha_{1,2} \left(\frac{ud_{50}}{D_0} \right)^{\beta_{1,2}} \\ \text{pour } Pe > 10 : \beta_{1,2} &\approx 1 \\ D_{L,T}' &= D_m + \alpha_{1,2} d_{50} u \\ \text{puis, on écrit généralement : } D_{L,T}' &= D_m + \alpha_{L,T} u \end{aligned} \quad (41)$$

Dans le domaine des vitesses usuelles ($Pe > 10$), la diffusion moléculaire étant négligeable devant la dispersion cinématique, on peut admettre généralement les relations suivantes :

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L |\vec{u}| \\ D_T &= \alpha_T |\vec{u}| \end{aligned} \quad (42)$$

où α_L et α_T sont appelés dispersivités longitudinale et transversale. En laboratoire, sur colonne de milieu poreux homogène, la dispersivité longitudinale est de l'ordre du diamètre moyen de

grain (Klotz, 1973 ; Spitz, 1985 ; Schäfer, 1991). La dispersivité transversale est de l'ordre de 1/10 voire 1/20 de α_L .

Dans le cas d'une colonne de laboratoire, supposant qu'il n'y a pas de flux de masse ajoutée ou extraite au sein du milieu poreux, l'équation de transport 1D du traceur idéal peut ainsi s'écrire à partir du (35) :

$$n_c \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(n_c D_L \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial (n_e u c)}{\partial x} \quad (43)$$

Transport du soluté réactif

Lorsqu'un constituant est adsorbé sur la matrice solide, il faut que le bilan de masse tienne compte non seulement des substances dissoutes mais aussi des substances adsorbées. [N.B. : généralement, sous le terme de sorption sont réunis les processus tels que l'échange d'ion, adsorption physico-chimique et diffusion limitée dans les zones mortes, ..]. Par la suite nous nous focaliserons sur l'adsorption physico-chimique.

Tandis que la concentration c de la phase aqueuse traduit la masse du colorant par volume d'eau, la masse de la phase adsorbé q_e [g/g] exprime la masse du colorant par masse de la matrice solide à l'état sec. Afin de pouvoir comparer les deux concentrations à l'échelle d'un VER de milieu poreux, il faut introduire un facteur normalisant. La masse totale du polluant par volume unité m_{tot} [kg/m³] est exprimé par :

$$m_{tot} = cn_c + q_e(1-n)\rho \quad (44)$$

ρ [kgm⁻³] étant la masse volumique des particules solides à l'état sec et n [-] la porosité totale. L'adsorption est prise en compte dans l'équation du transport en remplaçant la masse totale par volume unité dans le terme d'emménagement. En négligeant la dégradation éventuelle du colorant dissout et adsorbé, l'équation (35) devient

$$\frac{\partial (n_c c + (1-n)\rho q_e)}{\partial t} = \text{div} \left[n_c (D_m \overrightarrow{\text{grad}} c + \overrightarrow{D} \overrightarrow{\text{grad}} c - \vec{u}c) \right] + I \quad (45)$$

En supposant que la porosité cinématique ne varie pas en fonction du temps, que la diffusion moléculaire est négligeable devant la dispersion cinématique ($Pe > 10$) ainsi qu'il n'y a pas de flux de masse ajoutée ou extraite du milieu poreux ($I=0$), l'équation du transport réactif 1D peut s'écrire ainsi :

$$n_c \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(n_c D_L \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial (n_c u c)}{\partial x}$$

avec $\rho_b = (1-n)\rho$

(46)

où ρ_b [kgm^{-3}] représente la masse volumique apparente (« bulk density » en anglais) du milieu poreux. Cette équation du transport ne peut pas être résolue car il faut au moins une équation supplémentaire pour décrire la masse de colorant adsorbée q_e .

S'appuyant sur les résultats expérimentaux obtenus sur les colonnes de laboratoire, le modèle conceptuel adopté pour décrire l'évolution spatio-temporelle de la masse adsorbée suppose que le processus de sorption est une réaction lente partiellement réversible. Le modèle mathématique se base sur un site d'adsorption/désorption réversible (S_1), avec une cinétique d'ordre 1 intégrant le modèle d'adsorption de Langmuir et un site d'adsorption irréversible (S_2), équivalent à une description de la dégradation des colorants dissous (Prata et al., 2003 ; Wehrhan et al., 2007).

$$q_e = S_1 + S_2$$
(47)

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = \alpha \left(\frac{q_m b c}{1 + b c} - q_e \right)$$
(48)

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = \frac{n_c}{\rho_b} k c$$
(49)

où S_1 [gg^{-1}] et S_2 [gg^{-1}] sont respectivement la masse de colorant adsorbée sur le site d'adsorption 1 et 2, α [s^{-1}] est le coefficient du taux d'adsorption/désorption, k [s^{-1}] le coefficient du taux d'adsorption irréversible.

Le modèle conceptuel du transport réactif du FB est présenté dans la Figure 2.13.

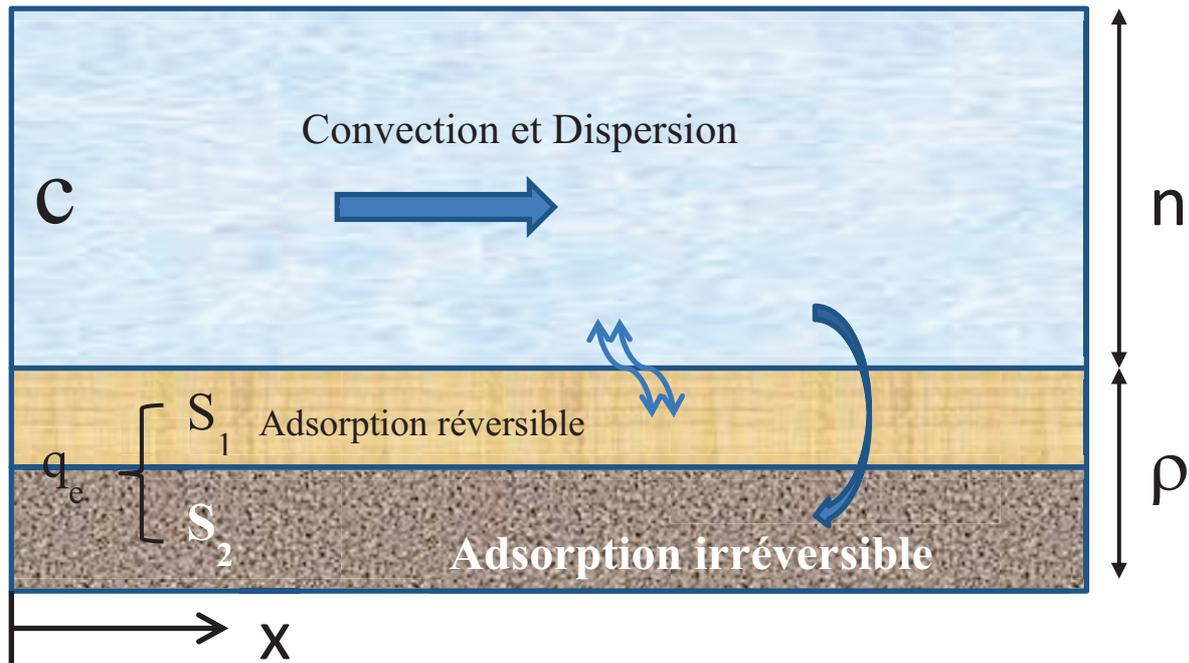


Figure 2.13 : Modèle de transport convectif-dispersif avec cinétique d'échange (réaction hétérogène) réversible (S_1) et irréversible (S_2)

2.6.2. Approche numérique utilisée

Dans notre étude, nous avons résolu numériquement le système d'équations (46-49) avec un schéma de différences finies proposé par Schäfer et Kobus (1990). Le programme DULAMO (pour DUal LAYer MOdel) est un modèle numérique à double couche, écrit en FORTRAN 90, qui décrit l'écoulement et le transport d'un composé dissous en conditions monodimensionnelles à l'intérieur d'un tube de courant. En fonction des paramètres de transport et d'écoulement sélectionnés, le modèle peut être utilisé pour représenter un système à double couche (une couche rapide A et une couche lente voire immobile B, utilisé pour modéliser un aquifère et son substratum imperméable) ou un système à couche unique (représentation classique d'un aquifère). Le transport dans chaque couche est décrit par l'équation monodimensionnelle de convection – dispersion avec prise en compte d'un terme d'échange (analogue à un terme puits-source) le long de la surface de séparation entre les deux couches A et B. Dans la version initiale du code DULAMO, le terme de dispersion a été formulé en schéma implicite en temps et par des différences centrées dans l'espace. Le terme de convection étant codé par un schéma amont dans l'espace et explicite en temps, un critère de stabilité doit être respecté pour s'assurer de la stabilité de la solution (absence d'oscillations). Ce critère de stabilité connu sous le nom de critère de Courant-Friedrich-Lewy CFL doit respecter la relation suivante :

$$CFL = \frac{u\Delta t}{\Delta x} \leq 1 \quad (50)$$

Ce critère exprime le fait qu'il ne peut pas quitter, dans une maille, plus de masse au prochain pas de temps qu'il n'y en a initialement dans cette même maille. Par contre, ce critère n'assure que la stabilité de la solution vis-à-vis du mécanisme de convection. La formulation explicite du terme d'échange, si elle a l'avantage de la simplicité de codage peut engendrer des oscillations si le phénomène de transfert de masse se déroule très rapidement par rapport au phénomène de convection. Dans ce cas, le pas de temps initial, déterminé pour respecter un critère de Courant $CFL=1$, doit être diminué, ce qui introduit une diffusion numérique équivalente théoriquement à la longueur d'une demi-maille dans un schéma en différences finies.

Nous nous sommes appuyés sur ce code numérique existant mis à notre disposition, en l'adaptant d'un point de vue « fonctionnalités » (variation de la dispersivité α_L et de la porosité cinématique n_c en fonction de l'axe des x , car fonction de la texture du milieu poreux hétérogène; extension à trois couches modélisées) et « techniques de résolution » (les cinétiques d'adsorption ont été codé en schéma implicite en temps, en utilisant la méthode de Picard pour traiter les non linéarités du système et pour pouvoir choisir des pas de temps proposés par le $CFL=1$).

L'interprétation des courbes de sortie du traceur idéal (fluorescéine) et du soluté réactif (FB) mesurées a été effectuée au moyen du modèle numérique développé pour les conditions expérimentales données. Les coefficients de dispersivité longitudinale et porosités cinématiques des différents milieux poreux étudiés ont été déterminés par calage à partir des expériences de traçage. Les coefficients d'échange α et k ont été ensuite quantifiées à partir des courbes de percée enregistrées lors des études dynamiques du transfert du FB en colonnes de percolation.

Chapitre 3 :
Caractérisation des argiles

Chapitre 3 : Caractérisation des argiles utilisées

L'objet de ce chapitre est la détermination des caractéristiques physicochimiques de deux argiles locales tunisiennes : une argile provenant de Jebel Stah dans la région de Gafsa située au sud-ouest de la Tunisie et une argile provenant de Borj Chekir, constituant le site de la décharge publique de la ville de Tunis, située au nord-ouest de la Tunisie.

3.1. Composition chimique

La composition centésimale exprimée en oxydes des éléments chimiques contenus dans l'argile brute et l'argile purifiée est donnée dans le tableau 3.1 et 3.2. Ces résultats ont été obtenus par spectrométrie de fluorescence X pour l'argile de Jbel Stah et par ICP pour l'argile de Borj Chekir.

Tableau 3.1 : Composition centésimale en oxydes (M_xO_y) des éléments chimiques contenus dans l'échantillon brut et purifié exprimées en % massiques de l'argile de Jbel Stah Gafsa

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Autres
Argiles								
Argile brute	53,34	15,42	8,21	4,61	4,75	1,32	0,75	11,60
Argile purifiée	45,51	15,13	9,58	4,38	3,47	0,96	0,99	19,98

Tableau 3.2 : Composition centésimale en oxydes (M_xO_y) des éléments chimiques contenus dans l'échantillon brut et purifié exprimée en % massique de l'argile de Borj Chekir

Eléments Argiles	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	Autres
Argile brute	42,67	16,18	13,06	22,52	1,7	2,52	0,54	0,05	0,76
Argile purifiée	58,73	23,07	9,04	3,35	1,09	1,91	1,78	0,03	1,03

3.2. Spectroscopie d'absorption Infrarouge

3.2.1. Spectroscopie d'absorption Infrarouge de l'argile de Jbel Stah Gafsa

Les bandes d'absorption selon (Farmer V.C., 1974 ; Van Der Marel, Beutelspacher H.,1976) associées aux fréquences de vibrations des différents groupements fonctionnels des silicates sont résumés dans le tableau 3.3

Tableau 3.3. : Fréquences des vibrations IR de l'argile kaolinique de Sénégal

Vibrations (cm^{-1})	Attribution
3692-3624	$\nu(\text{OH}_{\text{ext}})$
3620	$\nu(\text{OH}_{\text{int}})$
1020-1044-1110	$\nu(\text{Si-O-Si})$ et $\nu(\text{Si-O}^-)$
910	$\delta(\text{Al-O(H)})$
524	$\nu(\text{Al-O(H)})$
524-420	$\delta(\text{Si-O-})$

Les spectres IR de l'argile de Gafsa brute et purifiée (Figure 3.1) sont caractérisés par deux zones de vibrations distinctes, des vibrations de valences et des vibrations de déformations.

- une bande de vibration de valence située vers 3408 cm^{-1} correspondant au groupement OH^- aux qu'elles s'associent la bande de vibration de déformation vers 1645 cm^{-1} de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires liées aux groupements Si-O du réseau argileux.
- des bandes de vibrations de déformations vers 469 cm^{-1} et 534 cm^{-1} correspondants respectivement aux groupements Si-O-Mg et Si-O-Al, l'apparition de ces deux bandes justifient la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans les sites octaédriques.
- Les bandes de vibrations de déformations vers 527 et 537 cm^{-1} sont dues à la vibration de Si-O-Al (Caillere S. et al. , 1982).
- Une bande de vibration de valence vers 3644 cm^{-1} et une autre de déformation vers 918 cm^{-1} propre aux groupement Al-OH, ce qui confirme le caractère dioctaédrique et plus précisément qu'il s'agit d'une smectite dioctaédrique (Caillere S. et al 1982).
- des bandes de vibrations de déformations situées dans l'intervalle de nombre d'onde $[1031-1127] \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations SiO du réseau argileux.

- une bande située vers 697 cm^{-1} indique la présence du quartz, considéré comme une impureté qui accompagne le réseau argileux et qui est éliminé en quasi-totalité après purification.

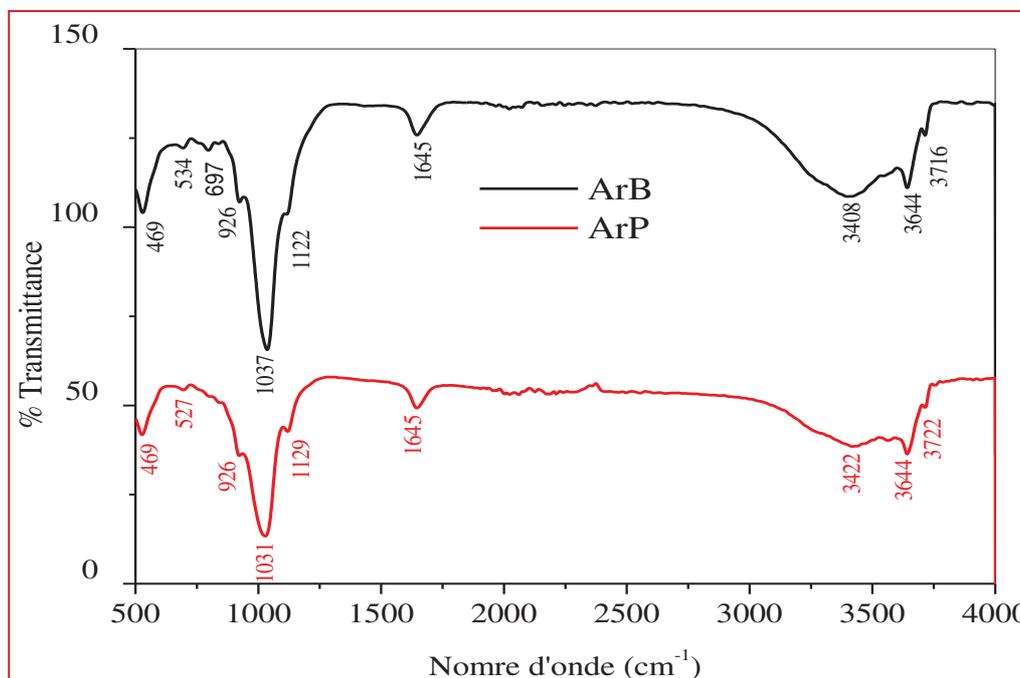


Figure 3.1. Spectres infrarouge de l'argile brute (ArB) et purifiée (ArP)

3.2.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge de l'argile de Jbel Chakir

Les spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon brut et sa fraction purifiée de Jbel Chakir sont présentés dans la figure 2.2. Les attributions des bandes d'absorption aux fréquences de vibrations des différents groupements sont résumées dans le Tableau 3.4.

Les bandes de vibration centrées à 1020 cm^{-1} , 1044 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de Si-O du réseau argileux. Le maximum à 466 cm^{-1} est dû principalement à la vibration de déformation de SiO.

Le maximum observé à 910 cm^{-1} est interprété comme une vibration de déformation des groupements hydroxyles structuraux du minéral qui sont liés aux cations octaédrique Al^{3+} , confirmant le caractère dioctaédrique de cette argile (Caillère et al., 1982).

Les bandes d'absorption centrées à 524 cm^{-1} et 420 cm^{-1} sont caractéristiques de la vibration de déformation de Si-O-Al et Si-O-Si (Van Der Marcel et Beytelspacher, 1976).

Les bandes d'absorption dues aux vibrations des groupements OH de la kaolinite apparaissent à 3692 cm^{-1} , 3624 cm^{-1} , 3620 cm^{-1} , les deux premières correspondent aux vibrations de valence

des hydroxyles externes ($\text{Al-OH}_{\text{ext}}$) et la troisième est attribuée à la vibration de valence des hydroxyles interne ($\text{Al-OH}_{\text{int}}$). La bande de déformation qui apparaît à 690 cm^{-1} révèle la présence de la kaolinite.

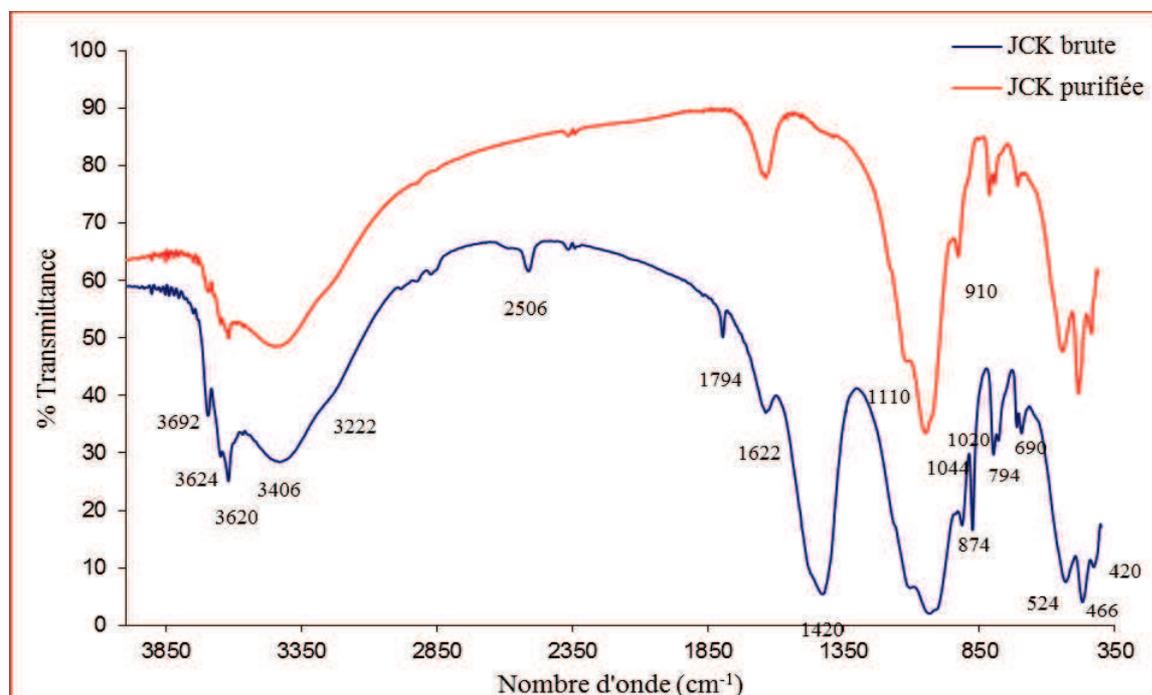


Figure 3.2. Spectres d'absorption IR de l'argile de Borj Chekir brute et purifiée

Tableau 3.4. Fréquence des vibrations IR de l'argile Borj Chekir purifiée

Fréquences (cm^{-1})	Attribution
3694-3639	$\nu(\text{OH})$ du réseau argileux
3620	$\nu(\text{Al-Al-OH})$
3422	$\nu(\text{OH})$ de l'eau d'hydratation
1624	$\nu(\text{OH})$ de l'eau d'hydratation
1103-1028	$\nu(\text{Si-O})$
910	$\delta(\text{Al-Al-OH})$
798-777	$\delta(\text{Fe-OH})$
525	$\delta((\text{Si-O-Al}))$
467	$\delta((\text{Si-O-Mg}))$
420	$\delta((\text{Si-O-Fe}))$

Les massifs d'absorption vers 3406 cm^{-1} , 1622 cm^{-1} caractérisent respectivement les vibrations de valence et de déformation de l'eau d'hydratation de l'argile.

Les bandes d'absorptions situées à 1420 cm^{-1} et à 794 cm^{-1} sont du respectivement à la présence des carbonates sous forme de calcite (CaCO_3) ou de dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et au quartz à ceux obtenus pour l'argile Borj Chekir purifiée montre que la purification a permis l'élimination presque totale de ces impuretés.

3.3. Diffraction des rayons X

3.3.1. Echantillon en poudre d'Argile de Jebel Gafsa

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 2.3) permet d'identifier les différentes phases minéralogiques de l'échantillon.

La réflexion (001) à $14,11\text{ \AA}$ laisse penser que l'argile utilisée est une vermicule magnésienne ou calcique ou encore une smectite calcique ou bien magnésienne (Raynol R. et Hower J., 1970) Le déplacement de cette raie vers $12,55\text{ \AA}$ après purification et échange sodique suggère qu'il s'agit d'une smectite naturellement calcique devenue sodique (Raynol R. et Hower J., 1970)

L'existence des pics à $7,14\text{ \AA}$ et $3,57\text{ \AA}$ prouve l'existence d'une fraction de kaolinite associée à la smectite (Raynol R. et Hower J., 1970).

Les raies plus ou moins intenses qui apparaissent à $4,25\text{ \AA}$ et $3,34\text{ \AA}$ correspondent au quartz. Ces pics disparaissent après la purification.

Les deux raies qui apparaissent à $10,38\text{ \AA}$ et à $2,56\text{ \AA}$ certifient l'existence d'une fraction d'illite associée au smectite (Raynol R. et *al.*, 1970).

3.3.2. Echantillon orienté d'argile Gafsa purifiée

Sur la figure 3.3 sont présentés les trois diffractogrammes des RX correspondants qui ont permis de tirer les constatations suivantes:

- Une première réflexion à $2\theta = 7,14\text{ \AA}$ soit $d(001) = 12,19\text{ \AA}$, associé avec des ordres supérieurs : $d(002) = 6,27\text{ \AA}$, $d(003) = 4,25\text{ \AA}$ et $d(004) = 3,15\text{ \AA}$ prouvant que l'échantillon d'argile est une smectite sodique (Sm-Na).
- Le chauffage à 600°C (Figure 3.3. LC) déplace la raie (001) à $9,9\text{ \AA}$ annonçant le départ de l'eau d'hydratation des cations interfoliaires, entraînant la fermeture des feuillets prévenant ainsi une perte des propriétés d'échange. Ce même traitement opine

et permet de mettre en évidence la présence de feuillets de kaolinite, en effet les pics à 7,14 Å et 3,56 Å disparaissent après chauffage à 600° C.

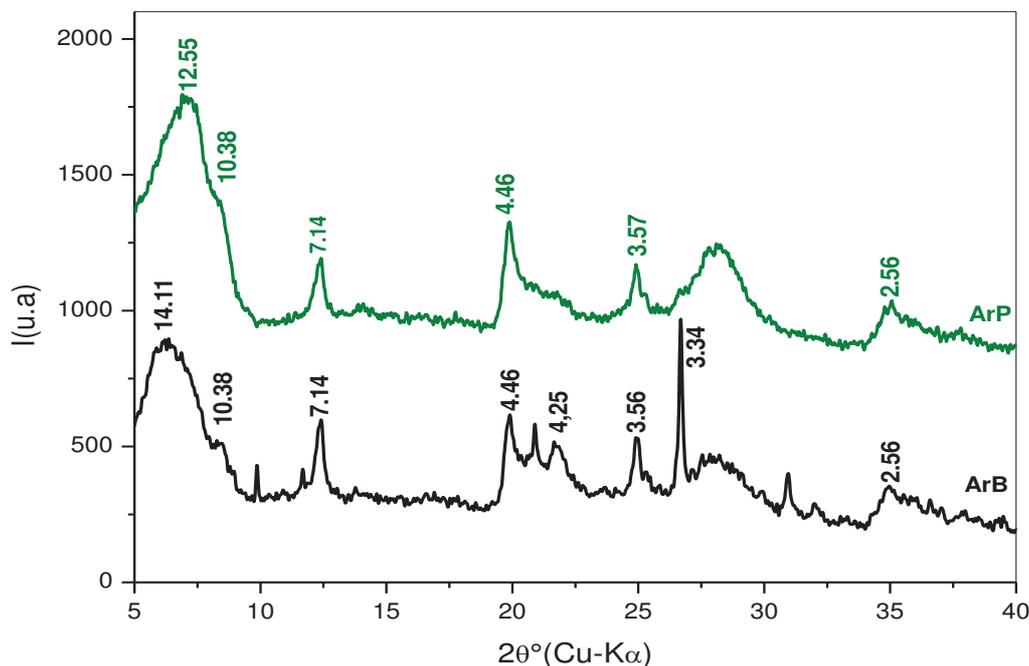


Figure 3.3 Diffractogrammes de RX des échantillons brut et purifié de l'argile de Gafsa

- Le traitement à l'éthylène glycol de l'argile (Figure 3.4 LG) montre un déplacement de la raie (001) vers 17,73Å ce qui suggère qu'il s'agit d'une argile gonflante appartenant à la famille des Smectites.

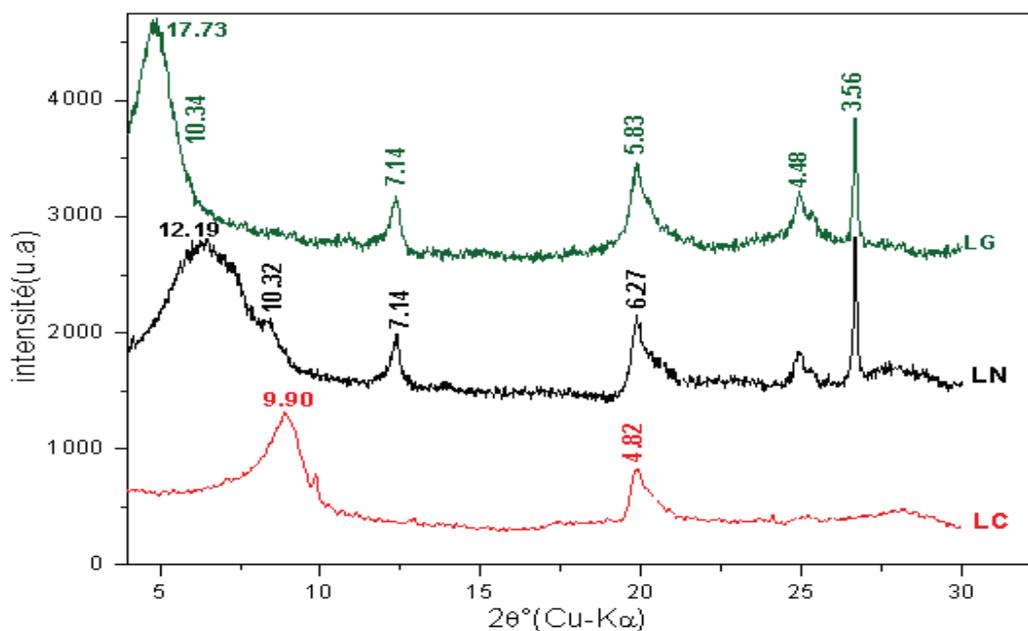


Figure 3.4. Diffractogrammes de RX des différentes lames préparées

Pour conclure, l'analyse de cet échantillon par DRX montre que l'argile mise en œuvre est une smectite gonflante naturellement calcique, à laquelle est associée une faible fraction de kaolinite et d'illite.

3.3.3. Échantillon en poudre d'argile Borj Chekir

Le diffractogramme des rayons X (DRX) de Borj Chekir brute en poudre (figure 3.5) montre que le quartz s'associe souvent aux minéraux argileux. Sa présence est indiquée en particulier par la raie (100) qui correspond à la distance interréticulaire 4,23 Å. En plus du quartz, nous rencontrons également la calcite qui apparaît à 3,02 Å.

On voit apparaître sur le DRX de Borj Chekir brute en poudre une raie à 14,24Å qui peut être attribué à la raie du 1^{er} ordre :

- Soit d'une smectite-Ca hydratée à deux couches d'eau,
- Ou d'un chlorite,
- Ou d'une vermiculite-Na hydratée à deux couches d'eau (Slade et *al.*, 1985),
- Ou d'un interstratifié illite-smectite

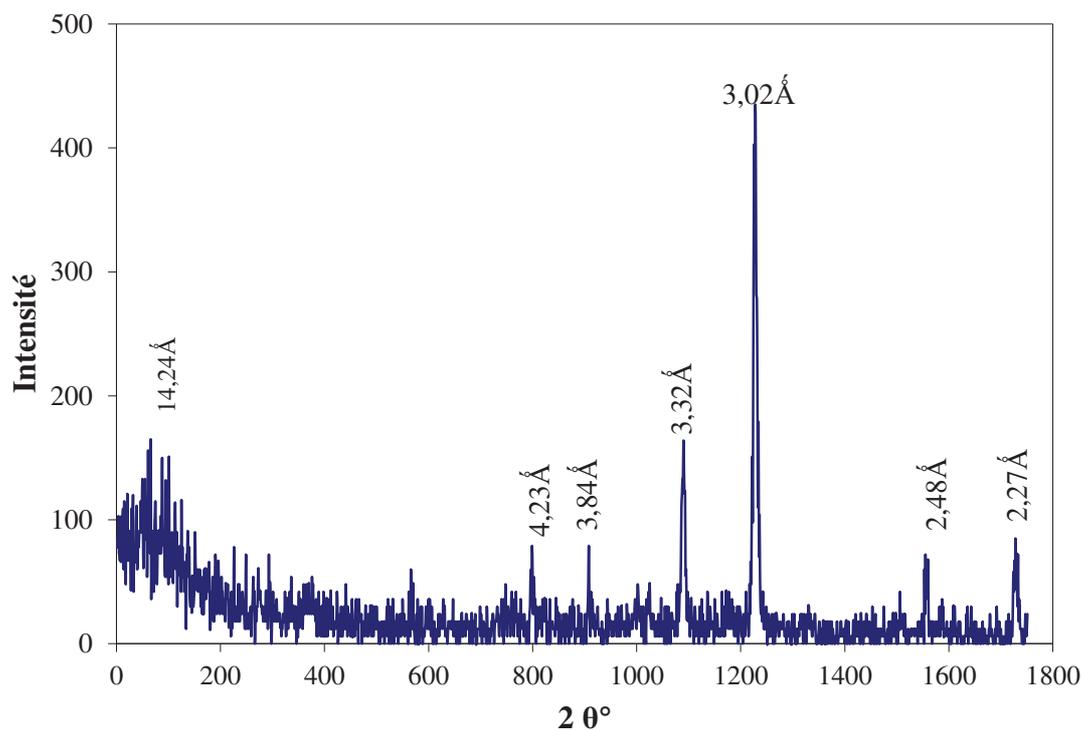


Figure 3.5: Diffractogramme DRX sur poudre de Borj Chekir brute

Les pics à 12,40Å 7,14Å 3,33Å et 3,12Å qui apparaissent sur le diffractogramme de l'argile de Borj Chekir purifié [BKp] en poudre (Figure 3.6) sont plus intenses et fins par rapport à BK brute. Ceci prouve que l'échantillon d'argile est devenu pur.

La fraction argileuse est naturellement calcique. Après purification la raie (001) se déplace à 12,40 indiquant une transformation d'une argile calcique à une argile sodique.

La phase argileuse est apparemment kaolinitique si on se réfère aux raies correspondant à la distance $d_{001} = 7,14\text{Å}$ et à $d_{002} = 3,56\text{Å}$. Il faut cependant vérifier que la raie à 7,14 Å n'est pas le deuxième ordre d'une raie du chlorite (Moore D.M. & Reynolds R.C. JR. 1989).

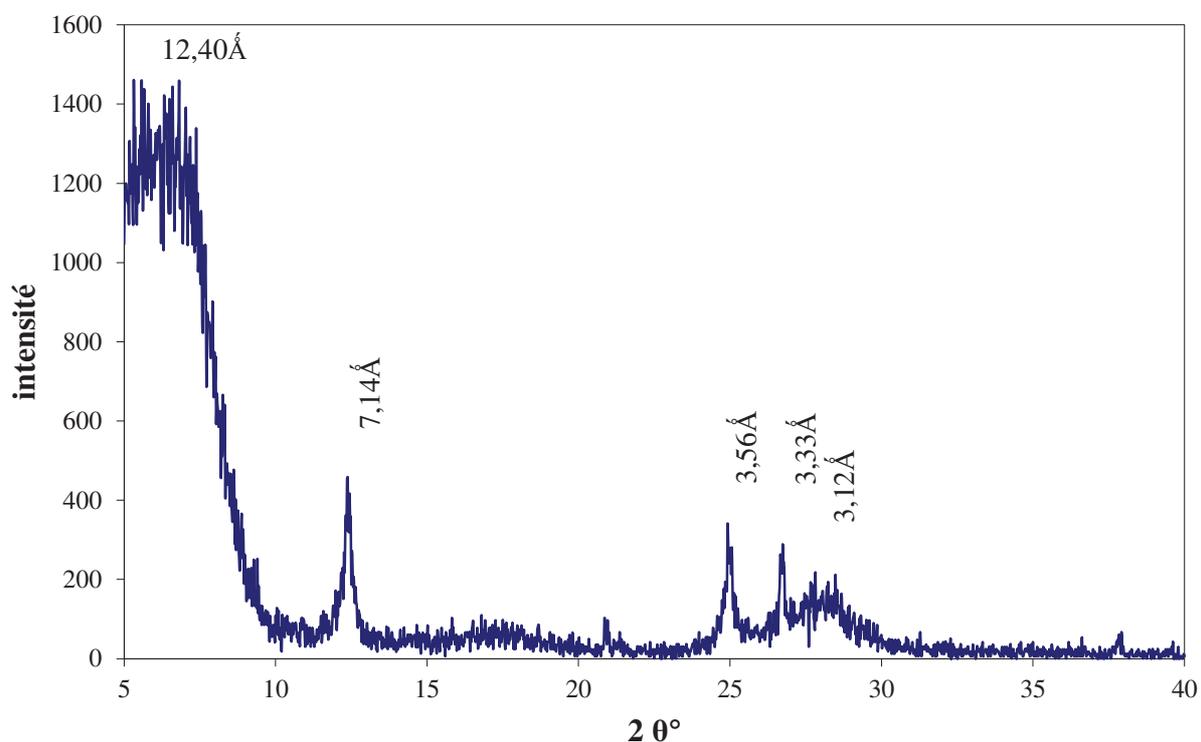


Figure 3.6: Diffractogramme DRX sur poudre de Borj Chekir purifiée

3.3.4. Échantillons orientés d'argile de Borj Chekir

L'étude diffractométrique de l'argile Borj Chekir sur lames orientées présente les caractéristiques de la kaolinite. En effet, le diffractogramme X du film orienté séché à l'air libre montre deux pics fins et intenses centrés à 7,14 Å et 3,56 Å pouvant être attribués aux raies 001 et 002 de la kaolinite. Ces pics persistent après traitement à l'éthylène glycol et disparaissent après chauffage à 550 °C. Les réflexions (001) et (003) qui apparaissent

respectivement à 9.90Å et 3.21Å après chauffage à 550 °C permettent de dire que l'argile est une smectite et pourrait être classifié comme un interstratifié kaolinite-smectite.

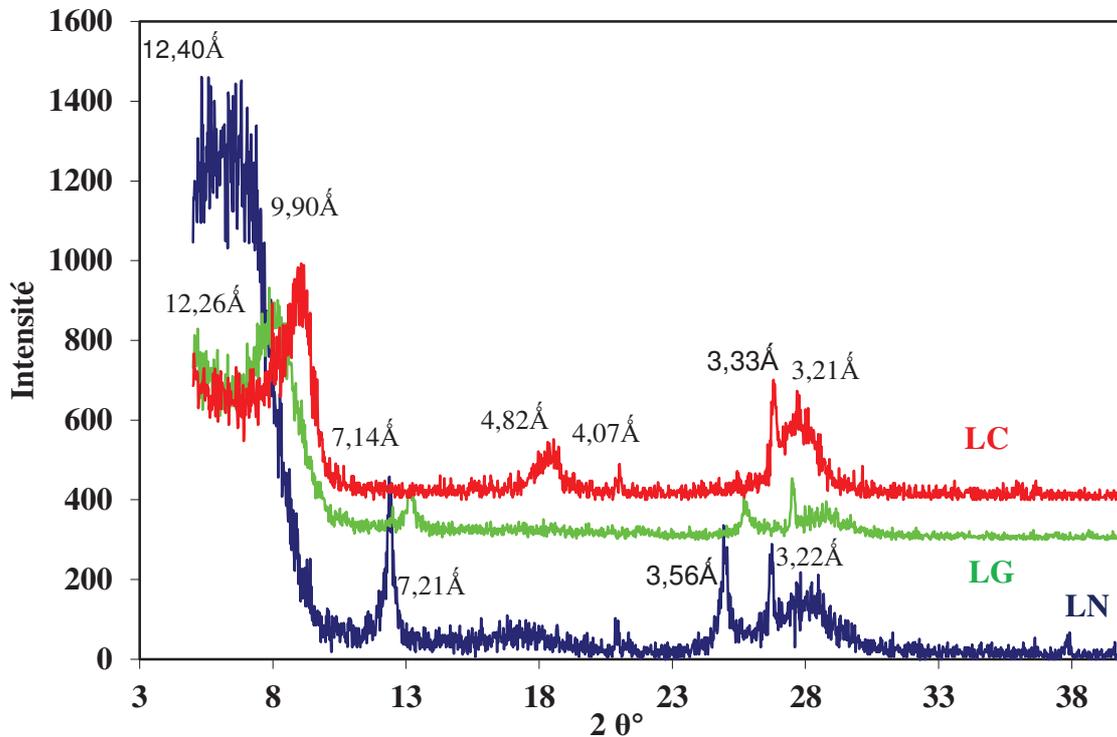


Figure 3.7 : Diffractogrammes de DRX des lames orientées de Borj Chekir

3.4. Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC représente le nombre de cation des cavités interfoliaires qu'il est possible de se substituer par les cations compensateurs pour l'équilibre de la charge électrique de 100 grammes d'argile calcinée. Elle s'exprime en méq/ 100 g d'argile. Il est important de signaler que la plus grande partie des cations échangeables est localisée entre les feuillets de l'argile une partie non négligeable se trouve sur la surface externe.

3.4.1. Argile de Stah Gafsa

La valeur de la capacité d'échange cationique estimée par la méthode de Mantin (tableau 3.5), augmente après purification. Cette augmentation est due à l'élimination, en quasi-totalité, des impuretés qui accompagnent le réseau argileux et prévient l'échange avec le complexe éthylène diamine de cuivre II.

La capacité d'échange cationique de l'échantillon calcinée est calculée selon la relation suivante :

$$\text{CEC (még/100g d'argile calcinée)} = (\text{CEC (hydraté)} / (100 - \text{PF})) \times 100$$

puis comparée à ceux de la littérature. La perte au feu (PF), exprimée en pour cent, est la perte de poids d'un échantillon après calcination à 1000 °C, rapportée au poids initial. (Séchage à l'air libre).

Tableau 3.5 : Capacité d'Echange cationique calculée par la méthode de Mantin

Echantillons	CEC (még/100g d'argile calcinée)	CEC (még/100g d'argile hydratée)
Argile brute	61	61
Argile purifiée	90	90

Selon les données de la littérature, les valeurs de la CEC obtenus sont caractéristiques d'une argile de la famille des smectites. Ceci confirme bien les résultats trouvés par DRX et IR de l'échantillon d'argile.

3.4.2. Argile de Borj Chekir

La capacité d'échange cationique a été déterminée dans ce cas par la méthode du bleu de méthylène. En traçant la courbe de l'isotherme d'adsorption au point où la courbe cesse d'être linéaire, on détermine le volume du bleu de méthylène. Au niveau de ce point, le volume du bleu de méthylène adsorbé par 100g d'argile est 10 ml pour l'argile brute, la valeur de la CEC correspondante est équivalente à 26,7 még pour 100 g d'argile brute hydratée. Ce volume adsorbé par l'argile purifiée est 16ml, donc la valeur de la CEC est 42,72 még/100 g d'argile purifiée hydratée.

La CEC de l'argile calcinée est déduite en appliquant la formule suivante :

$$\text{CEC (még/100g d'argile calcinée)} = \text{CEC (még/100g d'argile hydratée)} * 100 / 100 - \text{PF}$$

$$\text{CEC (argile brute)} = 35,34 \text{ még/100g d'argile calcinée}$$

$$\text{CEC (argile purifiée)} = 50,71 \text{ még/100g d'argile calcinée.}$$

L'argile de Gafsa a une CEC plus élevée que celle de Borj Chekir et par conséquent elle peut adsorber plus de polluant.

3.5. Surface spécifique

La surface spécifique de l'argile de Gafsa est comparable à celle reportée dans la littérature pour un smectite. Elle est plus grande que celle de l'argile de Borj Chekir (Tableau 3.6)

Tableau 3.6 : surfaces spécifiques des argiles de Gafsa et de Borj Chekir

	Argile brute (m^2g^{-1})	Argile purifiée (m^2g^{-1})
Argile de Gafsa	507	760
Argile de Borj Chekir	383	595

Chapitre 4 :
Etude de l'adsorption-
désorption en réacteur fermé

Chapitre 4 : Etude de l'adsorption- désorption en réacteur fermé

4.1. Introduction

Les effluents de l'industrie textile sont chargés par différents produits organiques comme les colorants, les additifs, les détergents, les agents de surface ou tensioactifs.. Ces produits proviennent des processus de transformations et traitements que subissent les articles textiles. L'accumulation de ces molécules organique génère une charge polluante qui se traduit essentiellement par la couleur et l'odeur. Ces produits libérés dans les rejets, même à faible concentration, exercent une action toxique sur le milieu récepteur. Cette pollution extrêmement visible ne peut être éliminée que par un traitement spécifique, en particulier pour les colorants. Le traitement peut être biologique, physicochimique par coagulation-floculation, par osmose inverse ou autre. Or ces types de traitement ont montré leur insuffisance dans la décoloration des effluents teinturiers. Dans ce travail on applique un traitement des rejets liquides de l'industrie textile par adsorption de la charge polluante sur les argiles naturelles.

Dans ce chapitre sont portés les résultats expérimentaux obtenus en réacteur fermé de l'adsorption/désorption du colorant Foron Bleu 291 (FB) à partir d'un effluent synthétique sur deux types d'argiles tunisiennes provenant de deux gisements différents. La première partie aborde la dépollution par l'argile de Jbel Gafsa et la deuxième partie concerne la décoloration par l'argile de Borj Chekir.

4.2. Etude de l'adsorption et de la désorption en réacteur fermé du FB sur l'argile de Jbel Gafsa

Résumé :

Cette étude a été conduite afin de déterminer si une bentonite naturelle du dépôt de Jbel Gafsa (ouest de la Tunisie) pourrait être utilisée pour éliminer un colorant azoïque, Foron Bleu 291 (FB), des eaux usées. Des expériences d'adsorption et de désorption ont été menées en utilisant des échantillons de bentonite brute et purifiée. Les effets du temps de contact, du pH, de la masse d'adsorbant et de la température de la solution de colorant sur l'adsorption du FB par la bentonite ont été évalués. Les données de l'étude cinétique et des isothermes ont été ajustées en utilisant deux équations non linéaires pour la cinétique et deux équations non linéaires pour les isothermes. En outre, les formes des courbes ont été évaluées en utilisant le coefficient de détermination (R^2) et l'erreur quadratique moyenne. Les résultats

expérimentaux ont montré que le pourcentage du colorant retenu augmente lorsque la quantité d'adsorbant augmente jusqu'à l'obtention de la décoloration totale. Les isothermes d'adsorption suivent le modèle de Langmuir. La bentonite purifiée a une capacité d'adsorption supérieure à celle de la bentonite brute et ceci est dû surtout à sa surface spécifique plus élevée. En outre, les molécules du FB ont été chassées du milieu liquide par adsorption physique. Pour l'échantillon brut, des expériences de désorption ont été réalisées en mode batch pour étudier la cinétique de désorption et les caractéristiques des isothermes de désorption ainsi que de quantifier la partie du FB (en masse) qui a été fixé de façon irréversible sur le solide. Dans l'ensemble, la cinétique de désorption étaient semblable à la cinétique d'adsorption, indiquant que le processus d'adsorption-désorption du colorant azoïque sur la bentonite brute est non singulière (par exemple, l'irréversibilité a été souligné par un indice thermodynamique d'irréversibilité (TII) situé entre 0,69 et 0,94). Les isothermes de désorption du FB dépendent de la masse de la FB qui a été initialement adsorbé sur l'échantillon de la bentonite, ce qui indique le phénomène l'hystérésis. La quantité de matière du FB retenue irréversiblement était entre 46 et 68% de la masse initiale adsorbée.

Cette partie a été publiée dans le journal « Clay Minerals » DOI: 10.1180/claymin.2014.049.5.10

Adsorption-desorption processes of azo dye on natural bentonite: batch experiments and modelling

Amor Berez^{1,2}, Fadhila Ayari¹, Nejib Abidi^{1,2}, Gerhard Schäfer^{2,*}, Malika Trabelsi Ayadi¹

¹Laboratoire d'Application de la Chimie aux Ressources et Substances Naturelles et à l'Environnement (LACReSNE)- UR 05- ES 09 Université de Carthage, Faculté des Sciences de Bizerte, Zarzouna, 7021 Bizerte, Tunisia

² Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) - UMR 7517 Centre National de Recherche Scientifique, Université de Strasbourg, ENGEES, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

* *correspondence: Gerhard Schäfer, Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHyGeS) - UMR 7517 Centre National de Recherche Scientifique, Université de Strasbourg, ENGEES, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France. Email: schafer@unistra.fr*

ABSTRACT: The purpose of this study was to determine whether a bentonite from the Gafsa deposit (western Tunisia) could be used to remove the Foron Blue 291 (FB) azo dye from wastewater. Batch adsorption and desorption experiments were conducted using untreated and purified bentonite and the influence of contact time, pH, adsorbent mass and temperature of the dye solution on the adsorption of FB was evaluated. Kinetic and isotherm data were fitted

using two non-linear kinetic and two non-linear isotherm equations. In addition, the fits were evaluated using the coefficient of determination (R^2) and the RMSE. The percentage of dye removal increased with increasing amount of adsorbent until total discolouration was achieved. The adsorption isotherms followed the Langmuir model, with the purified bentonite having a higher adsorption capacity than the raw material due to its higher specific surface area. In addition, the FB molecules were removed from the liquid medium by physical adsorption. Batch desorption experiments were conducted to study the desorption kinetics and the characteristics of the desorption isotherms as well as to quantify the portion of the FB (by mass) that was irreversibly fixed on the solid. Overall, the desorption kinetics were similar to the adsorption kinetics, which indicated that the adsorption-desorption process of azo dye is non-singular; irreversibility occurred that was underlined by an observed thermodynamic index of irreversibility (TII) of 0.69-0.94. The desorption isotherms of the FB depended on the mass of the FB that was initially adsorbed on the bentonite sample, suggesting hysteresis. The amount of irreversibly retained FB was between 46 and 68% of the initial adsorbed mass.

KEYWORDS: adsorption isotherms, desorption, irreversibility, bentonite, azo dye, kinetics.

Wastewater from the textile industry is often loaded with dyes (Zollinger, 1987; Souabi, 1996) which pose health threats due to their stability and low biodegradability (Jain et al., 2003; Kadriavelu et al., 2003). Conventionally, dyes are removed from wastewater using a two-step treatment consisting of a physicochemical step which includes addition of chemical reagents, such as aluminium chloride and ferric chloride, and a biological step which uses activated sludge with adequate ventilation (Edelin, 1998). One difficulty encountered when using coagulation-flocculation agents in the physicochemical step occurs when the particle flakes do not settle properly, rendering the system unable to remove the dye from the water (El Kebir et al., 1998). Furthermore, biological processes are relatively less effective (Gercel et al., 2008; Benguella & Yacouta-Nour, 2009; Srinivasan & Viraraghavan, 2010). Other physicochemical treatments currently used, such as chlorination, ozonation, reverse osmosis and adsorption, are significantly different in terms of their colour removal efficiencies and operational and financial costs (Pannuzo & Rovel, 2000; Bes-Pia' et al., 2003; Bouna et al., 2014). Among the physicochemical methods, the adsorption techniques that use soil minerals as sorbents are promising due to their ease of operation, their comparatively low application costs and the high water quality of the treated effluents, especially when well-designed sorption processes are used (Eren & Afsin, 2007; Qadeer, 2007). Due to the complex nature

of the soil matrix and the variety of organic and inorganic compounds, several processes contribute to sorption on the molecular scale. Apart from the sorbent properties, such as the specific surface area and surface charge, pH and temperature may influence the sorption. The adsorption of dyes on clay minerals has been extensively studied in the past (McKay et al., 1985; Das & Chatterjee, 1993; Dogan et al., 2000; Bujda et al., 2002; Li et al., 2011; Errais et al., 2012; Gunay et al., 2013; Auta & Hameed, 2014). However, only a few detailed studies have been conducted on the desorption of dyes from natural clay minerals (e.g. Morris et al., 2008). In contrast, the desorption of pesticides from soil samples has been thoroughly studied in the laboratory (e.g. Wehrhan et al., 2010; Gebremariam et al., 2012).

To our knowledge, the adsorption-desorption process of azo dyes, such as Foron Blue (FB), on natural bentonite has not been studied systematically in batch experiments to quantify the labile and non-labile fractions of FB sorbed on bentonite. Thus, the objectives of this study were to investigate the adsorption-desorption cycle of FB, to quantify the amount of FB that can be adsorbed on natural bentonites and the proportion of FB that remains irreversibly attached on the solid matrix. We especially focused on the kinetics of FB adsorption and desorption on natural bentonite and on the quantification of adsorption and desorption isotherms for FB. Experiments were conducted in batch mode. The influences of shaking time, pH, temperature, and adsorbent mass on the adsorption efficiency of bentonite for the removal of FB from aqueous solution were investigated. Finally, the proportion of dye that remains irreversibly fixed on the bentonite was determined by desorption experiments.

MATERIALS AND METHODS

Starting bentonite and dye materials

The bentonite used in our study was extracted from the Jebel Stah (Gafsa) deposit in the western region of Tunisia (Mhamdi et al., 2010). The raw clay was purified by immersion in dilute hydrochloride acid (15 g of solid in 50 mL of 10% wt. HCl solution for 15 min) to remove carbonates and then washed in distilled water (Van Olphen, 1963). Size fractionation was performed by centrifugation to obtain the < 2 mm size fraction. Finally, Na-exchange was performed at room temperature (20 g of solid dispersed in 400 mL of 1 M NaCl solution for 12 h) and removal of the excess chloride was performed by dialysis. X-ray diffraction (XRD) analysis was performed on random dried powders of raw and purified bentonite with a Bruker D5000 diffractometer using Cu-K α radiation, operating at 40 kV and 30 mA. Scanning

parameters were $0.02^\circ 2\theta/s$ counting time in the $3-65^\circ 2\theta$ range. The XRD patterns of the raw and purified samples are shown in Fig. 1. The shift of the basal-spacing from 14.11 to 12.55 \AA after bentonite purification as well as the removal of calcite peak at 3.03 \AA is consistent with the treatment applied to the raw bentonite sample. Similarly, size fractionation caused a decrease in intensity of the diffraction maxima at 3.34 \AA and 4.25 \AA corresponding to quartz. Finally, the peaks at 7.14 \AA and 3.57 \AA indicate the presence of kaolinite and those at 10.38 \AA and 2.56 \AA probably indicate the association of an illite phase with the smectite (Eslinger & Peavear, 1988). The cation exchange capacity (CEC) of the raw and the purified bentonite samples was determined with the ethylene di-amine copper complex ($\text{Cu(EDA)}_2\text{Cl}_2$) method (Bergaya & Vayer, 1997) and the results are reported in Table 1. The specific surface area (SSA) of the samples was obtained with the methylene blue method (Ghorbel-Abid & Trabelsi-Ayadi, 2011) using a Shimadzu UV-1700 spectrophotometer (Table 1). The chemical composition of the samples was determined by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy (Thermo Scientific ARL 9900 X-Ray WorkStation) (Table 1). The mineralogical and chemical composition of the raw bentonite sample, as well as the CEC and SSA values ~ 61 meq/100g and 507 m^2g^{-1} , respectively, indicate that bentonite mainly consists of montmorillonite (Caille`re et al., 1982). The increase of the CEC and the SSA after

Table 1: Physico-chemical properties and chemical compositions of the raw and purified bentonite samples.

Properties	Unit	Raw bentonite	Purified bentonite
CEC	meq/100g	61.44	90.33
SSA	(m^2g^{-1})	507.12	760.68
Chemical composition wt %			
SiO ₂		53.340	45.511
MgO		4.754	3.477
CaO		4.614	4.383
Fe ₂ O ₃		8.213	9.583
Al ₂ O ₃		15.422	15.130
Na ₂ O		0.754	0.994
K ₂ O		1.326	0.966
Total		88.423	80.04

purification (90 meq/100g and 761 m²g⁻¹, respectively) is in agreement with the decrease in the relative proportion of accessory minerals (Fig. 1). The Foron Blue 291 (FB) dye was used in these experiments. This dye known as “dark blue” is widely used in the textile industry for cotton clothes and exceptionally used for wool and polyester materials (Sørensen, 1996). FB is a chemically neutral molecule with a molar mass of 509.3 g mol⁻¹ and chemical formula C₁₉H₂₁BrN₆O₆ (Fig. 2).

Batch adsorption and desorption experiments

The adsorption of FB on the bentonite samples was studied at room temperature (22-2°C). One gram of raw or purified solid was added to 100 mL of the dye water solutions with the desired concentrations. Next, the mixture (pH 6.5) was shaken for a specified period. Once the thermodynamic equilibrium was achieved, the clay was separated by centrifuging at 3500 rpm. The FB concentration was determined using UV spectro photometry at a maximum

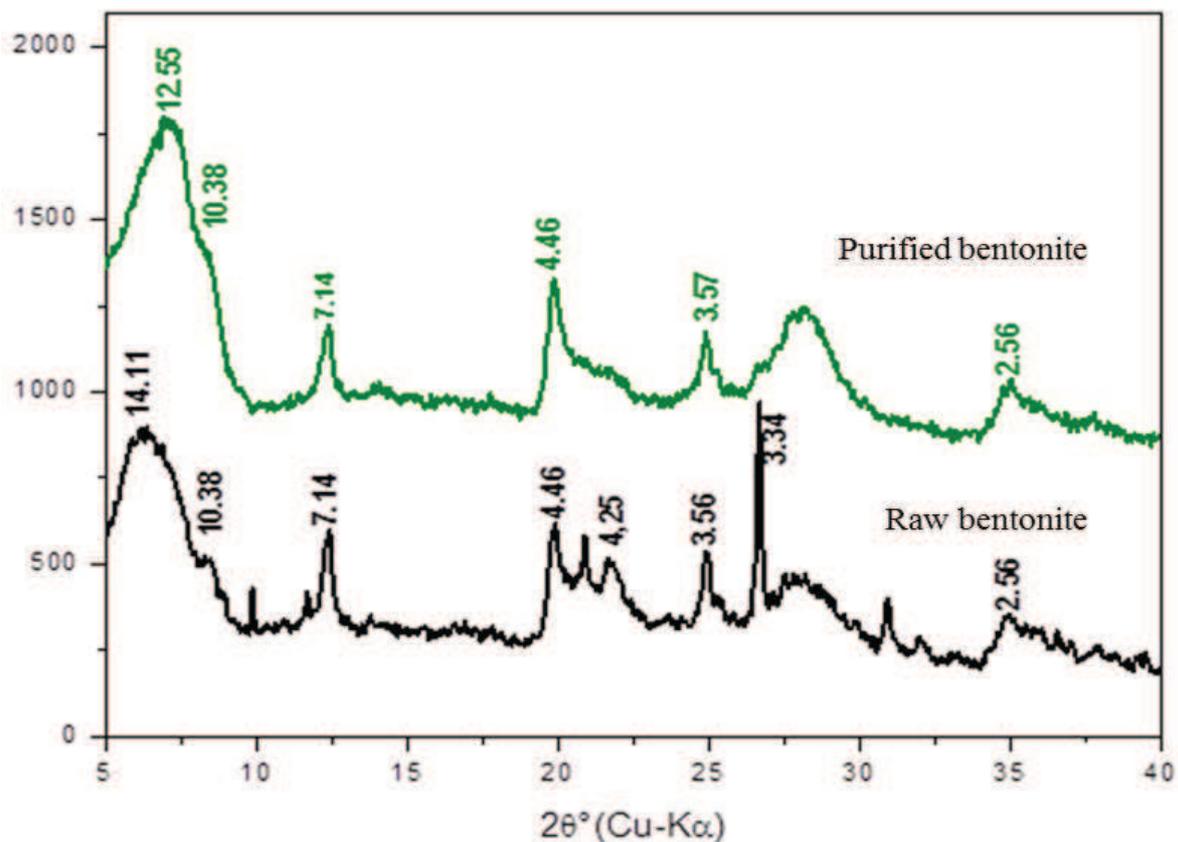


Fig. 1: X-ray diffractograms of the raw and purified bentonite.

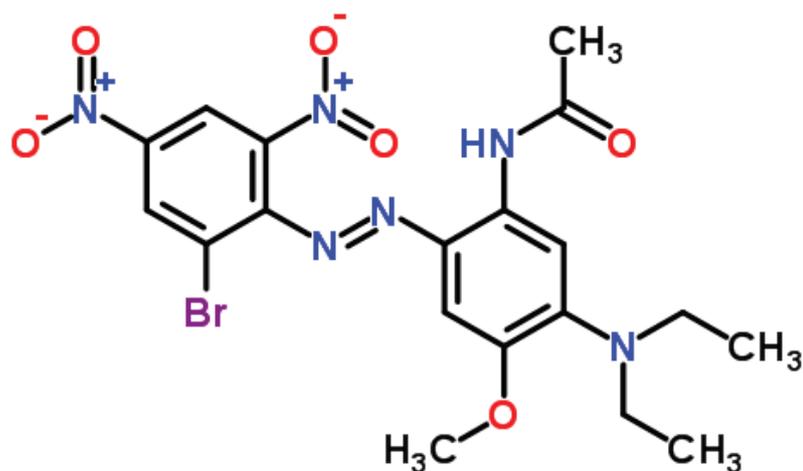


Fig. 2: Chemical structure of Foron Blue 291 (FB).

wavelength λ_{\max} of 579 nm (Shimadzu, UV-1700 spectrophotometer). Additional analysis of possible FB trapped among bentonite particles was performed using Fourier-transform Infrared (IR) spectroscopy (Thermo Scientific Nicolet IR200 spectrometer).

Kinetic adsorption studies were conducted at one initial FB concentration. To study the effects of mass on the adsorption isotherms, batch experiments were performed by adding different amounts of sample to 100 mL of the dye solution at a fixed concentration of 50 mg L^{-1} under constant stirring for 2 h at room temperature. A small volume of each sample was withdrawn and centrifuged at 3500 rpm.

The effects of pH on the adsorption isotherms were studied using 1 g of sample added to 100 mL of 50 mg L^{-1} FB solution. The pH of the dye solutions was adjusted to 3.5, 5.5, 6.5, 8, 9 and 12 by adding a few drops of concentrated HCl or 0.1 M NaOH. The influence of temperature on the adsorption of FB on the raw bentonite was determined in batch experiments at 25, 35, 45, 55 and 65°C using dye concentration of 50 mg g^{-1} , adsorbent mass of 1 g and a volume of the dye water.

Six desorption experiments were conducted at fixed FB concentrations that were initially adsorbed on the raw bentonite sample, 0.79 (Exp. 1), 1.42 (Exp. 2), 2.17 (Exp. 3), 2.80 (Exp. 4), 3.26 (Exp. 5) and 3.6 mg g^{-1} (Exp. 6). The suspensions were stirred for 2 h before centrifugation and analysis as described in the adsorption experiments. Subsequently, 20 mL of demineralised water were added to the bentonite samples following the removal of

20 mL of the supernatant solution used in the adsorption step. This process was repeated eight times for the bentonite sample at each concentration.

In addition, a kinetic desorption study was conducted by fixing 3.8 mg of FB mass on 1 g of the raw bentonite sample and by determining the mass of FB released to the solution with time.

Mathematical models

Adsorption and desorption kinetics. The time-dependant concentration of the aqueous solution c_t was calculated from equation 1:

$$c_t = \frac{DO_t - d}{c}, \quad (1)$$

where c is the slope of the calibration curve of the optical density (DO_t) as a function of c_t and d is the intercept.

The amount of dye per gram of adsorbent at time t was calculated according to equation (2):

$$q_t^{(n)} = \frac{V}{m} (c_t - c_t^{(n)}) + (r-1) \sum_{i=0}^{n-1} c_t^{(i)}, \quad (2)$$

where q_t (mg g^{-1}) corresponds to the quantity of the dye fixed on the adsorbent at time t , c_t (mg L^{-1}) and $c_t^{(n)}$ (mg L^{-1}) are the dye concentrations in the supernatant after the desorption step (n), V (L) is the volume of the solution, m (g) is the mass of adsorbent used, and r is the ratio of the volume of the supernatant remaining in the slurry during the desorption step to the initial volume. In addition, n is the number of desorption steps ($n > 0$) and $I = 0$ and $n=0$ correspond to the precedent adsorption step

For the adsorption step ($n = 0$), the uncertainties of the instantaneous concentrations and amounts adsorbed are determined using a total derivative expansion of c_t and q_t , as shown in Equations 3 and 4, respectively.

$$\frac{\Delta c_t}{c_t} = \frac{\Delta DO_t}{DO_t - d} + \frac{\Delta d}{DO_t - d} + \frac{\Delta c}{c}, \quad (3)$$

and

$$\frac{\Delta q_t}{q_t} = \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta c_i}{c_i - c_t} + \frac{\Delta c_t}{c_i - c_t}. \quad (4)$$

Here, Δc and Δd are the errors of the slope c and intercept d of the calibration curve determined using the least mean square method. In addition, ΔV and Δm are the volume and mass errors, respectively.

To reproduce the reaction mechanisms as closely as possible, we used the pseudo first-order kinetics model (Lagergren *et al.*, 1898) and the pseudo second-order kinetics model (Ho & Mc Kay, 1999; Ho & Mc Kay, 2000). The adsorption and desorption rate constants were calculated from the linear forms of these models.

For the adsorption and desorption processes, the pseudo first-order kinetics are expressed by the Lagergren equation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (5)$$

where q_e (mg g^{-1}) is the adsorbed or desorbed dye concentration at equilibrium and k_1 (min^{-1}) is the kinetic constant. For adsorption, the ordinary differential equation was integrated from $t = 0$ to t . At $t = 0$ q_t is equal to zero resulting in the following equation:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}). \quad (6)$$

When the initially adsorbed concentration at $t = 0$ is equal to q_e^0 , the analytical solution of the equation 5 can be written as follows for desorption:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) + q_e^0 e^{-k_1 t}. \quad (7)$$

The pseudo second-order adsorption kinetics is given as follows:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2, \quad (8)$$

where k_2 ($\text{min}^{-1} \text{g mg}^{-1}$) is the pseudo second-order rate constant. The analytical solution of equation 8 was obtained by integration of time from $t = 0$ to t and by assuming that q_t is equal to zero at $t = 0$. Next, the fixed quantity of the dye on the sorbent is expressed as follows:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}. \quad (9)$$

For the second-order desorption kinetics, the right term of equation 8 must be multiplied by -1 as the fixed dye quantity decreases versus time

$$\frac{dq_t}{dt} = -k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

The analytical solution for this equation can be expressed as:

$$q_t = \frac{q_e(q_e^0 - q_e)k_2t + q_e^0}{1 + (q_e^0 - q_e)k_2t} \quad (11)$$

For the pseudo first and second-order adsorption/desorption kinetics model, we estimated the amount (q_e) of FB that was fixed on the bentonite sample from the mean value of the most recently measured adsorbed or desorbed quantities. The k_1 and k_2 rate constants were quantified using a manual fit of the appropriate analytical solution (equations 6, 7, 9 and 11) with the experimental data.

Adsorption isotherms. To model the adsorption isotherms of the azo dye on the bentonite, we used the traditional two-parameter models of Langmuir and Freundlich.

The Langmuir equation (Langmuir, 1916, 1918) can be written as follows:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (12)$$

where q_m (mg g^{-1}) represents the adsorption capacity at saturation (characterising the formation of a single layer of adsorbed molecules) and b (L mg^{-1}) represents the equilibrium constant of the adsorbent. Both of these parameters depend on the temperature and operating conditions. Equation 12 can be rewritten in its linear form to determine the q_m and b parameters as follows:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b c_e} + \frac{1}{q_m} \quad (13)$$

By plotting $1/q_e$ as a function of $1/c_e$, we were able to obtain q_m from the intercept and b from the slope of the straight line.

The Freundlich model (Lyva-Ramos et al., 1995) is the most commonly used model because it is easier to use than the Langmuir model. The Freundlich model can be applied to many practical cases, especially when multilayer adsorption occurs with possible interactions between the adsorbed molecules and is expressed by the following equation:

$$q_e = k_f c_e^n, \quad (14)$$

where, k_f ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \text{g}^{-1}$) and n denote the adsorption capacity and the adsorption intensity, respectively. The k_f and n parameters can be determined from the intercept and slope of the straight line of the linear form of equation 14:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + n \ln(c_e). \quad (15)$$

Recently, three-parameter adsorption models have been introduced by combining the characteristics of the Langmuir and Freundlich models. In the Redlich–Peterson model, the adsorption does not form ideal monolayer (Hamdaouia & Naffrechoux, 2007):

$$q_e = \frac{A c_e}{1 + c_e^\beta}, \quad (16)$$

where A is the Redlich–Peterson isotherm constant (L g^{-1}), B is a constant having units of (L mg^{-1}) $^\beta$, and β is an exponent that lies between 0 and 1.

At high liquid-phase concentrations of the adsorbate, the Redlich–Peterson model reduces to the Freundlich model, with $k_f = A/B$ and $n = 1 - \beta$. For $\beta = 1$, equation 16 reduces to the Langmuir equation, with $b = B$ and $qm = A/b$.

In the present study, the two-parameter equations used to quantify the adsorption isotherms of the bentonite either adopt the least mean square method (LMSM) (13 and 15) or the manual fitting method of the given equations for the experimental data (12 and 14) by varying the given model parameters to minimise the root-mean-square error (RMSE) (see equation 19).

Thermodynamic modelling. The standard Gibbs energy (ΔG) was estimated by applying the thermodynamic equation (Ozdemir et al., 2011):

$$\Delta G = -RT \ln k_d. \quad (17)$$

The variations of enthalpy ΔH (J mol^{-1}) and entropy ΔS ($\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) were estimated using the Van't Hoff equation (Kaur & Datta, 2011).

$$\ln k_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}, \quad (18)$$

where R is the gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T (K) is the solution temperature and k_d (L kg^{-1}) is the distribution coefficient of the dye between the adsorbed layer and the solution.

Error estimation. The root-mean-square error (RMSE) was used to determine the best fitting parameters for the kinetic or isotherm adsorption models described previously. The RMSE is defined as follows:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p ((q_{i,\text{cal}} - q_{i,\text{exp}}) / q_{i,\text{exp}})^2}, \quad (19)$$

where $q_{i,\text{cal}}$ (mg g^{-1}) is the calculated amount of dye that was adsorbed using the kinetics or isotherm adsorption models, $q_{i,\text{exp}}$ (mg g^{-1}) is the experimentally measured amount of adsorbed dye, and p is the number of experimental data points.

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetics of dye adsorption

Figure 3 shows the variations of the measured and modelled dyes that were adsorbed on the raw and purified solid materials with time. The dye adsorption kinetics followed the same behaviour and was characterised by strong adsorption on the sample during the first few minutes of dye-bentonite contact followed by slow increase until a steady state of mass transfer equilibrium was achieved.

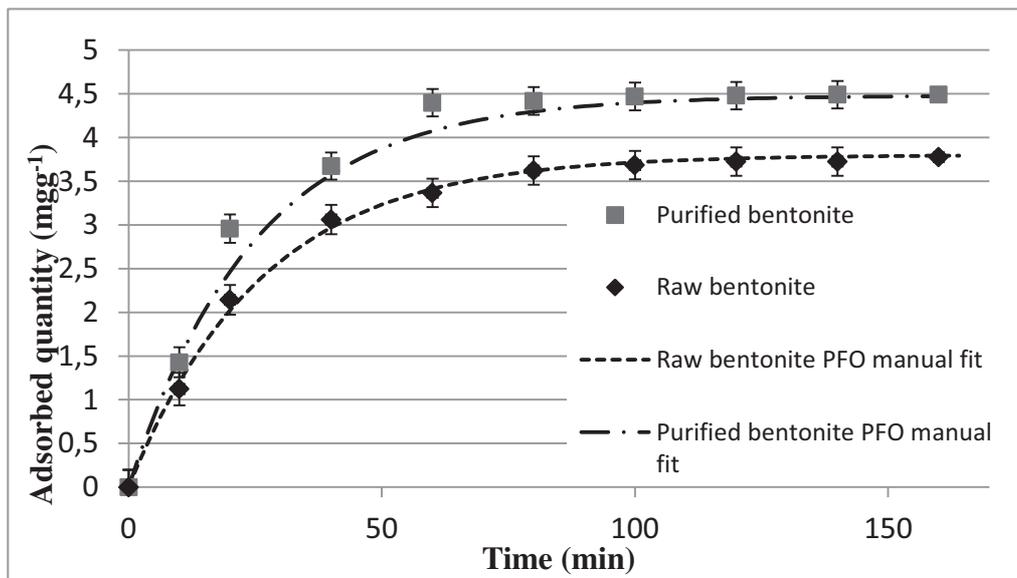
The fast mass transfer of the dye from the liquid to the clay during the first few minutes occurred because the larger number of active sites on the surface of the adsorbent are available at the beginning of the adsorption than the remaining active sites after one-tenth of the time has passed (Yaneva & Koumanova, 2006; Dincer et al., 2007). Also, the q_e of the purified bentonite was significantly higher than that of the raw material. This attributed to the increasing specific surface area due to the removal of the impurities from the natural bentonite (Table 1).

The modelled adsorption kinetics based on the kinetic parameters that were determined from the manual fit are shown in Fig. 3. The amount of dye that was adsorbed on the samples (q_e) was fixed based on amount adsorbed at equilibrium. The quantified RMSEs of both methods were similar (Table 2). The pseudo first-order (PFO) model described the observed adsorption kinetics of FB on the raw and the purified bentonite more accurately than the pseudo second-order (PSO) model as is emphasised by the RMSE (Table 2).

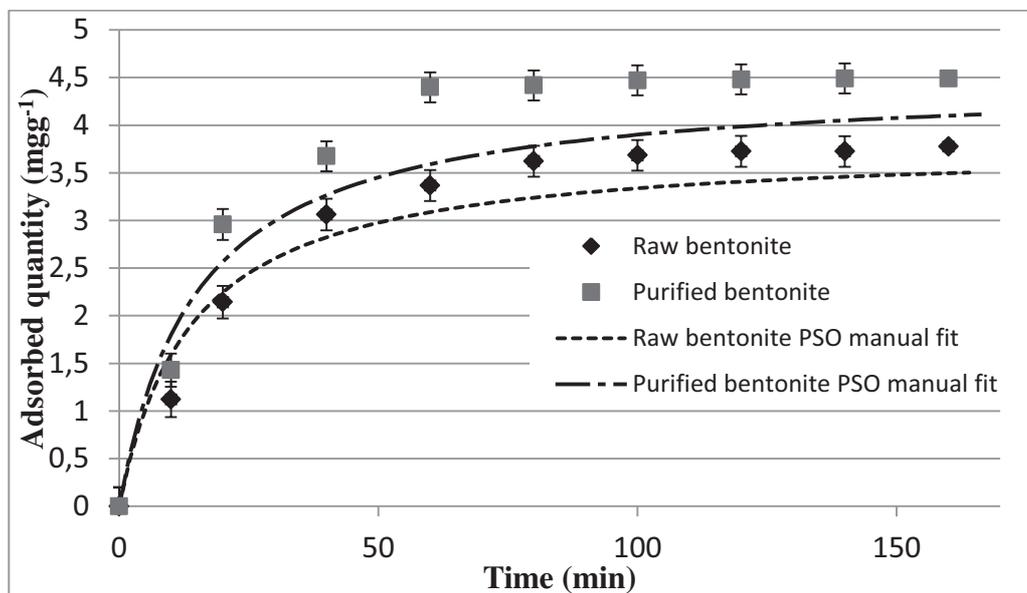
This result is consistent with previous studies, which also used pseudo first-order models (Namayam & Kanchana, 1992; Namasivayam & Yamuna, 1992; Periasamy & Namasivayam,

1994; Atun & Sismanogly, 1996; Worrall *et al.*, 1997) to predict the adsorption kinetics of dyes on bentonite. However, the pseudo second-order model has also been used to model the observed adsorption kinetics (Fernandez *et al.*, 1995; Sharma & Forster, 1996; Kim *et al.*, 1997; Yin *et al.*, 1997).

The model parameters of the pseudo first-order and pseudo second-order equations calculated in previous studies differ significantly depending on the nature of the adsorbate



(a)



(b)

Fig. 3: Kinetics of adsorption of FB on the raw and purified bentonite. The experimental points were fitted according to the (a) pseudo first-order (PFO) and (b) pseudo second-order (PSO) models based on Equations 6 and 9, respectively.

(metal, gas or organic compound such as dye) and the adsorbent (talc, phosphate, bentonite or material residue, such as a bioadsorbent or algae). For example, Wang et al. (2013) determined a PFO rate constant of $26 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for adsorption of methylene blue dye on bentonite, which was approximately two times greater than the rate constant observed in the present study. Also, the adsorbed concentration observed by Wang et al. (2013) was approximately 123 mg g^{-1} . These differences can be explained by the nature of the cationic dye, methylene blue, which has higher adsorption affinities for bentonite than non-ionic and anionic dyes. Because the smectites in bentonites are negatively charged, stronger attractive forces generally occur between smectite particles and the positively charged dyes.

Table 2: Kinetic parameters for the adsorption of Foron Blue on both raw and purified bentonite samples and desorption from the raw bentonite using the pseudo first-order (a) and pseudo second-order (b) models.

		-----Manual fit-----		
		$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	RMSE (-)
(a)				
Raw bentonite	Adsorption	3.8	0.038	0.033
	Desorption	2.45	0.047	0.014
Purified bentonite	Adsorption	4.48	0.04	0.063
(b)				
		$k_2 \text{ (min}^{-1} \text{ g mg}^{-1}\text{)}$		
Raw bentonite	Adsorption	3.8	0.019	0.129
	Desorption	2.45	0.01	0.017
Purified bentonite	Adsorption	4.48	0.015	0.148

Adsorption isotherms

The dye adsorption isotherms on both raw and purified bentonite were measured at room temperature after 2 h contact time. This time was selected based on preliminary kinetic studies of dye adsorption on the bentonite which indicated that significant variations in the dye concentration in the solution were not observed beyond that time. Fig. 4 shows the results of the batch experiments relative to the modelling results that were obtained from the Langmuir and Freundlich adsorption models. The Langmuir isotherms of FB adsorption on the raw and purified bentonite are comparable (Fig. 4). The amount of adsorbed dye increased rapidly at low concentrations, reaching a plateau at high concentrations, which corresponds to the saturation of the adsorption sites. The Freundlich isotherm was considered because it is

often used to describe multilayer adsorption with possible interactions between the adsorbed molecules. The Langmuir and Freundlich parameters were determined from equations 13 and 15. The regression line is estimated by the least mean square method (LMSM). Both the coefficients of determination (R^2) and the RMSE values (Table 3), indicate that the Langmuir model is more suitable for modeling the adsorption of FB on the raw and purified bentonite. This is shown further in Fig. 4a.

The model parameters of the Langmuir and Freundlich isotherms were similar to those given in the literature. However, the model parameters strongly depend on the materials used. For example, Rahman et al. (2013) applied both isotherms for adsorption of dyes on kaolin and reported b and q_m values of 0.19 L mg^{-1} and 3.51 mg g^{-1} , for the Langmuir model and k_f and n values of $1.82 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$ and 7.7 , respectively, for the Freundlich isotherm. Both models adequately described the adsorption because they were consistent with the experimental data. In a similar study Rahman et al. (2013) used synthetic talc as adsorbent, and applied both isotherm types. In the Freundlich isotherm they reported k_f and n values of $1.7 \text{ mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$ and 2.5 , respectively ($R^2 = 1$), and in the Langmuir isotherm they calculated q_m and b values of 9.4 mg g^{-1} and 0.09 L mg^{-1} , respectively ($R^2 = 0.97$).

Table 3. Langmuir (a) and Freundlich (b) parameters for the adsorption of Foron Blue on the raw and purified bentonite samples.

	Least mean square method				-----Manual fit-----			
(a) Langmuir isotherm								
Adsorbent	b (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	R^2 (-)	RMSE (-)	b (L mg^{-1})	q_m (mg g^{-1})	RMSE (-)	
Raw bentonite	0.081	4.58	0.99	0.048	0.082	4.58	0.047	
Purified bentonite	0.14	5.5	0.99	0.045	0.15	5.5	0.044	
(b) Freundlich isotherm								
Adsorbent	k_f ($\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$)	n (-)	R^2 (-)	RMSE (-)	k_f ($\text{mg}^{1-n} \text{ L}^n \text{ g}^{-1}$)	n (-)	RMSE (-)	
Raw bentonite	1.099	0.35	0.85	0.29	1.099	0.28	0.138	
Purified bentonite	1.514	0.29	0.84	0.147	1.514	0.286	0.144	

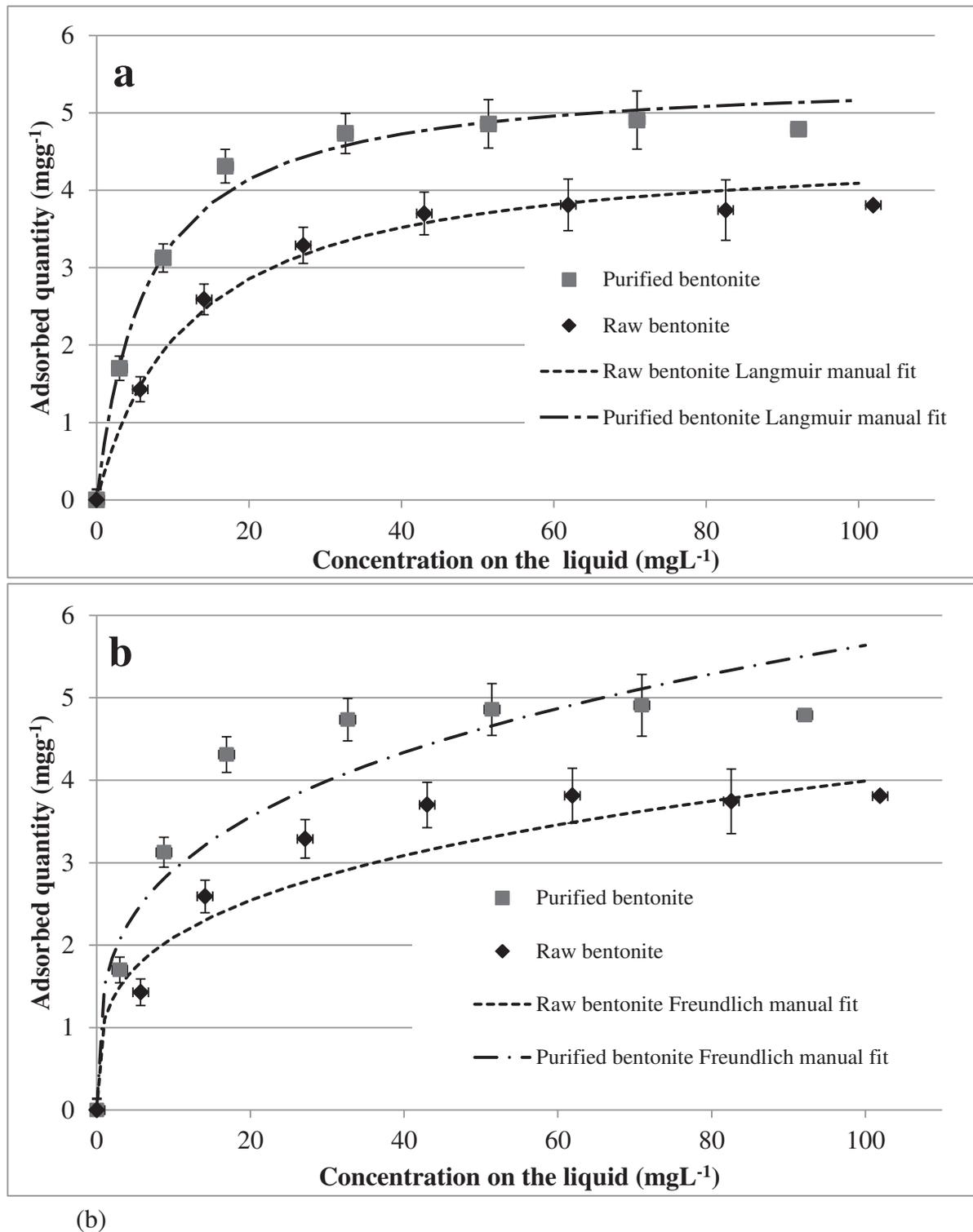


Fig. 4: Adsorption isotherms of the FB dye on the raw and purified bentonite and the modelling results simulated with the (a) Langmuir and (b) Freundlich adsorption models.

The adsorption of FB is evident in the IR spectra (Fig. 5). After dye adsorption new bands characteristic of FB appear in the IR spectra of the bentonite sample. The main vibration

bands, attributed to FB that were identified include $\nu(\text{C}=\text{O})$ at 1608, $\nu(\text{C Ar -N})$ at 1341, $\nu(\text{C-H})\text{Ar}$ between 2890 and 3000 and $\delta(\text{C-H})\text{Ar}$ between 656 and 864 cm^{-1} (where aromatic is abbreviated as Ar).

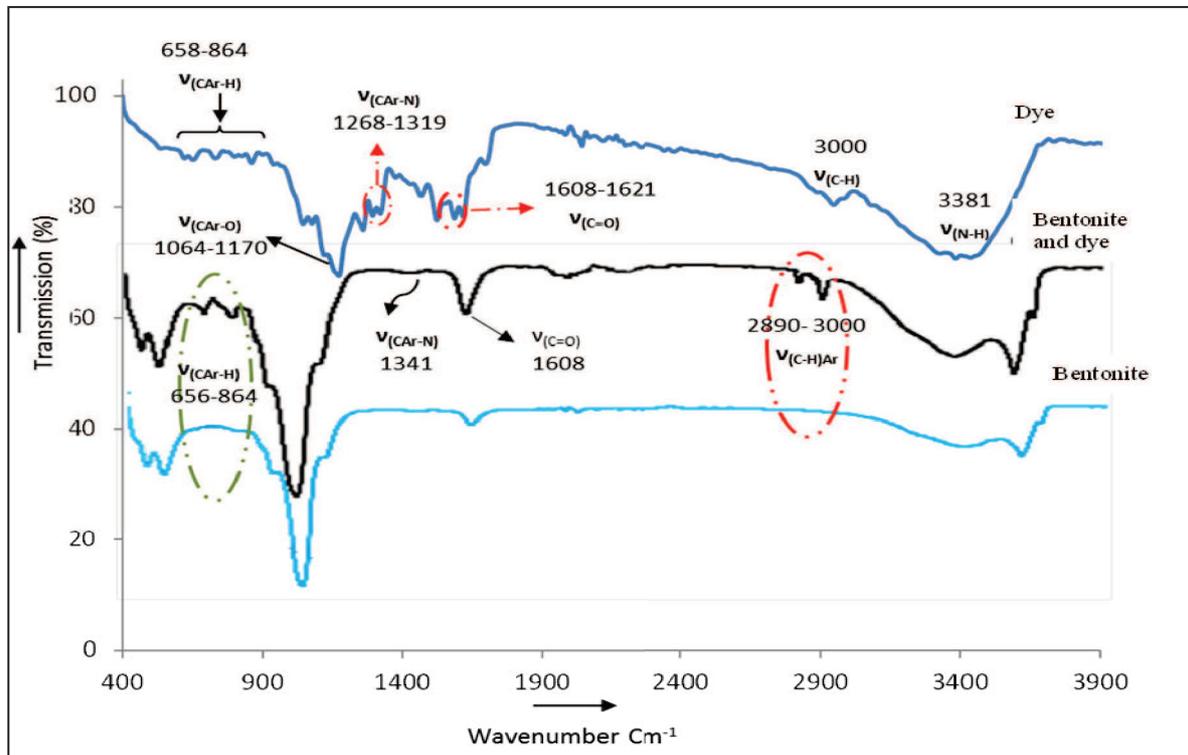


Figure 5: FTIR spectra of FB (above) and bentonite before and after intercalation of FB (in the middle).

The influence of physicochemical parameters on dye adsorption

The influence of temperature, pH and adsorbent mass on the adsorption of FB on the raw bentonite was studied. The raw bentonite was selected because it behaves in a similar way to its purified counterpart and is more representative of the material that would be used to remove azo dye.

Temperature .Temperature has a pronounced effect on adsorption (Fig. 6) because changes in temperature can cause changes in the equilibrium capacity of the adsorbent for a particular adsorbate (Al-Qodah, 2000). The adsorption capacity increased from 3.91 to 4.71 mg g^{-1} when the temperature increased from 25 to 65 $^{\circ}\text{C}$, suggesting an endothermic process. This increase probably resulted from an increase in the number of active sites for adsorption with increasing temperature (Senthilkumar et al., 2006).

The changes in standard enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) were $-36.54 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $113.54 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. The positive ΔS value indicates that an affinity exists between the FB molecules and the smectitel surface in the natural bentonite (Kolodynska, 2012). Because the Gibbs free energy (ΔG) varied between -14.6 and -9.6 kJ mol^{-1} at the various temperatures, the adsorption of FB on the natural bentonite involved an exergonic and spontaneous reaction. The absolute value of the Gibbs free energy increased with increasing temperature, implying that the adsorption of FB on raw bentonite is favourable at higher temperatures, in accordance with Auta & Hameed (2013). Furthermore, because the ΔG values are between -20 and 0 kJ mol^{-1} , it follows that the adsorption of FB is a physical process (Auta & Hameed, 2012).

pH dye solution. The adsorption of the dye to the bentonite sample is strongly pH dependent (Fig. 6). The maximum adsorption on of dye decreased. Previous work has shown that pH is an important factor factor for the adsorption of organic compounds on bentonite. However, the best adsorption generally occurs when the pH is acidic (Bouras, 2003; Gürses *et al.*, 2006) or neutral (Dincer *et al.*, 2007).

Mass of the adsorbent. A mass of 0.9 g of bentonite is sufficient for a minimum residual dye concentration in the liquid (Fig. 6) and fort attaining maximum removal efficiency of 78%, which is defined as the variation of the dye concentration in the liquid relative to the initial dye concentration of 50 mg L^{-1} . The residual dye concentration did not decrease above a certain added mass of sorbent, probably due to the aggregation of bentonite particles, which can result in fewer available sorption sites for the dye (Jovic'-Jovicic, 2008; Safa & Bhatti, 2011).

Desorption kinetics

The desorption kinetics of FB on the raw bentonite sample are presented in Fig. 7. A portion of the initially fixed dye concentration is rapidly released. However, the desorption rate significantly decreases after ~ 50 min and reaches a plateau after ~ 80 min. the existing of this plateau after 80 min can be explained by the complete cessation of dye desorption or the existence of equilibrium between adsorption and desorption. However, the time required to achieve this state was nearly the same as the amount of time required for the adsorption of FB on the raw bentonite (see Fig. 3). The desorption kinetics of dyes from bentonite minerals have rarely been discussed in the literature. The decrease in the mass of the dye that was retained on the bentonite per the mass of the solids can be described using pseudo first-order

and second-order kinetic models. Modelling of the results indicates that both kinetic models may be appropriate for describing the observed desorption process although the first-order

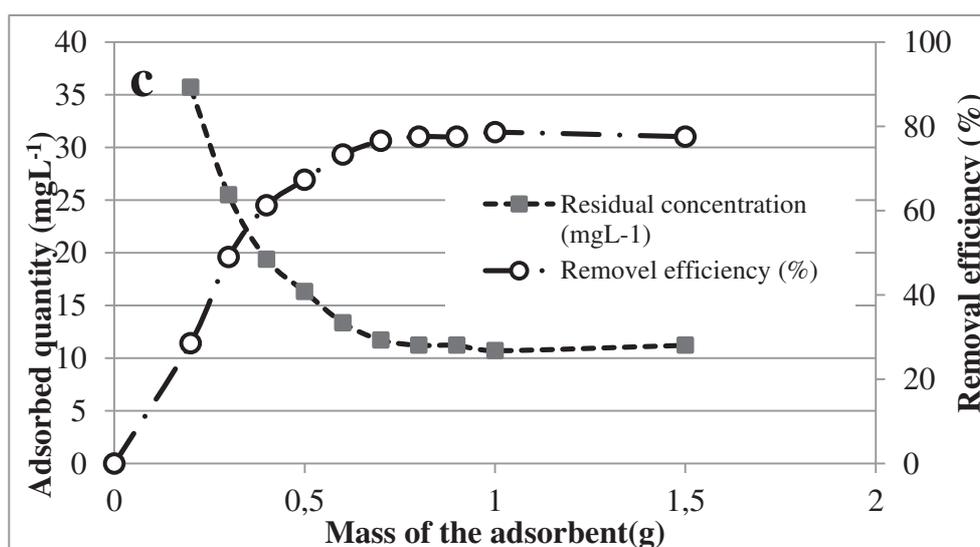
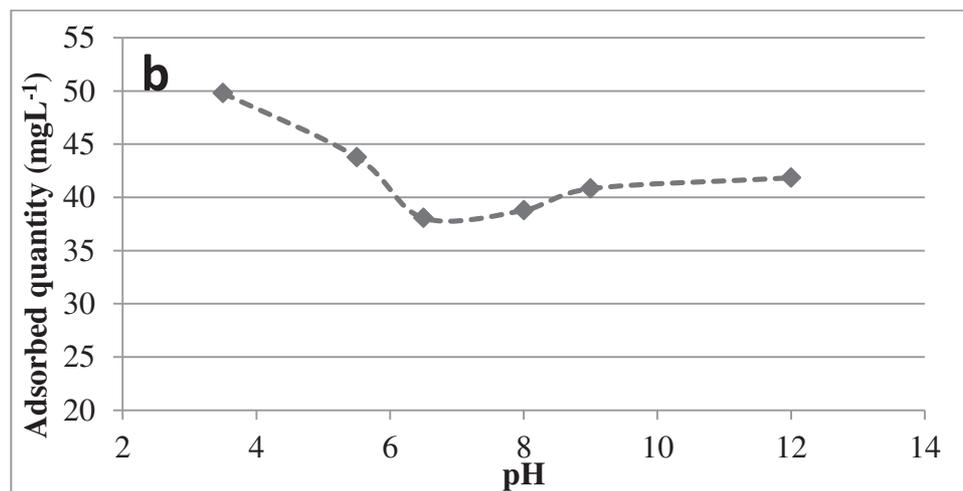
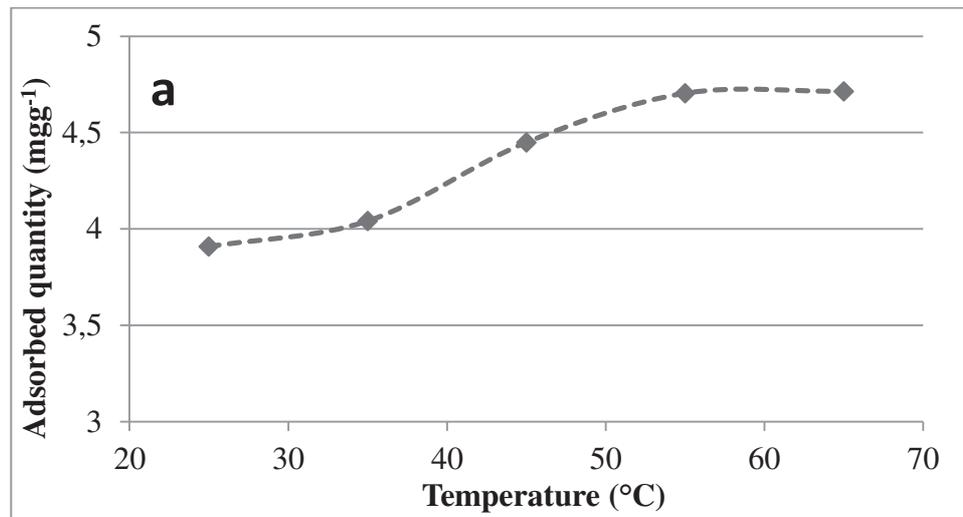


Fig. 6: The influences of temperature (a) and pH (b) on the mass of the adsorbent and the effect of adsorbent mass on the residual dye concentrations and removal efficiencies of the raw bentonite (c).

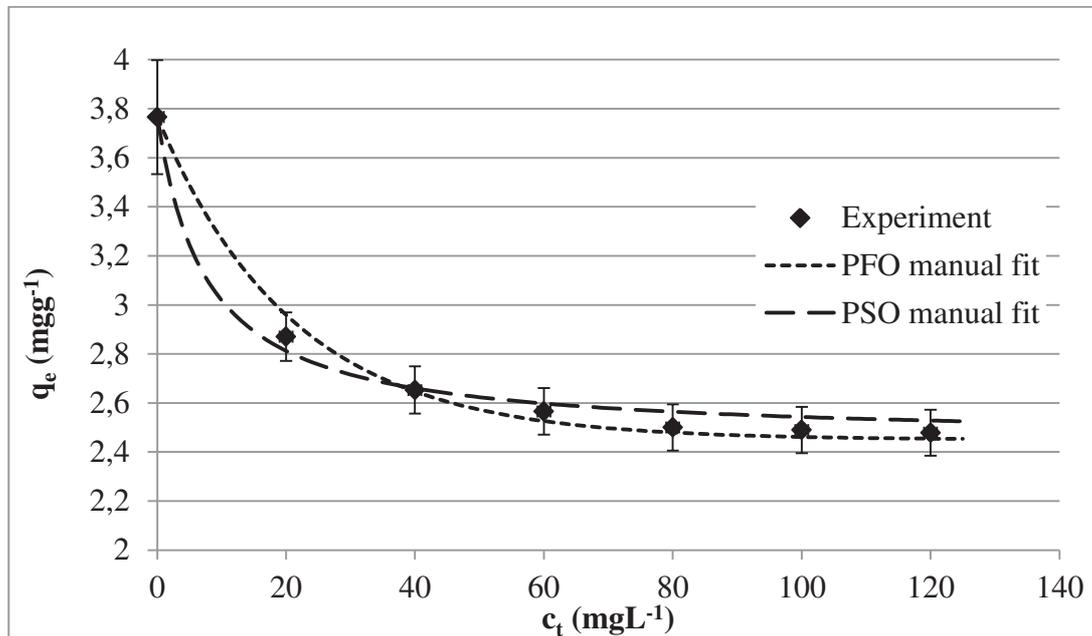


Fig. 7: Kinetics of FB desorption from the raw bentonite. Experimental data and modelling results were simulated using pseudo first-order (PFO) and pseudo second-order (PSO) models.

model fit the experimental data better, as shown by the lower RMSE (Table 2). The desorption rate constants are of the same order of magnitude as the rate constants for the adsorption process.

Desorption isotherms

Figure 8 shows the measured isotherms of FB desorption from the natural bentonite. Each desorption experiment was modelled separately. The shapes of the trend curves were modelled using second-order polynomials for the initially adsorbed dye masses of 3.6, 3.3, 2.8 and 2.2 mg g⁻¹ and first-order polynomials for the initially adsorbed dye masses of 1.4 and 0.8 mg g⁻¹ (Table 4). The measured desorption isotherms do not coincide with the adsorption isotherm and strongly depend on the initial dye mass adsorbed on the bentonite. The observed hysteresis of desorption is similar to the phenomenon described in the literature for the desorption of dye tracers (e.g. Morris et al., 2008; Zhou and Wang, 2010) and pesticides (Abdullah et al., 2001; Huang et al., 2003; Madrigal-Monarez, 2004) in sandy and bentonite-type soils.

To determine the irreversibility of FB adsorption on the natural bentonite, we used the thermodynamic index of irreversibility (TII) proposed by Sander *et al.* (2005).

$$TII = \frac{\ln c^Y - \ln c^D}{\ln c^C - \ln c^D} \quad (20)$$

Here, c^C corresponds to the experimental adsorption at point C (where desorption is initiated), c^D corresponds to the experimental desorption at point D after the sixth dilution step ($n=6$), and c^Y is the hypothetical reversible desorption state that corresponds to the adsorbed concentration of state D.

The TII index is 0 for completely reversible systems and approaches 1 as the desorption process tends towards complete irreversibility.

In the present study, the TII values varied from 0.69 to 0.94, which indicated that the adsorption of FB on the raw bentonite sample was partially reversible (Table 4).

The amount of FB that was irreversibly retained on the raw bentonite, was determined according to Gebremariam *et al.* (2012). First, the desorption isotherms obtained for each of the n dilution steps were fitted using the following linear desorption model:

$$q_e^{(n)} = k_d^{(n)} c_e^{(n)}, \quad (21)$$

where k_d ($L g^{-1}$) represents the partitioning coefficient. Most of the experimental data were projected on a straight line except for the point corresponding to the desorption steps $n=1$ and $n=2$, (Fig. 9). Next, the partitioning coefficient (k_d) obtained were plotted as a function of n (Figure 9b). However, because the regression curve is still a linear, it was not possible to determine the maximum desorption partitioning coefficient K_m (Lg^{-1}), which was theoretically obtained for an infinite number of desorption steps (Gebremariam *et al.* 2012). It is likely that additional experimental desorption steps are necessary to observe this behaviour.

Therefore, an alternative method was used to estimate the amount of FB that was irreversibly fixed on the raw bentonite. The trend curves were extrapolated as shown by the dotted lines in Fig. 8. For six different dye masses that were initially adsorbed on the bentonite, we observed that the fractions that were irreversibly fixed on the solid material (see Table 4) varied from 46 to 68%. This result indicated the excellent capacity of the natural bentonite for efficiently remediating wastewater containing azo dyes.

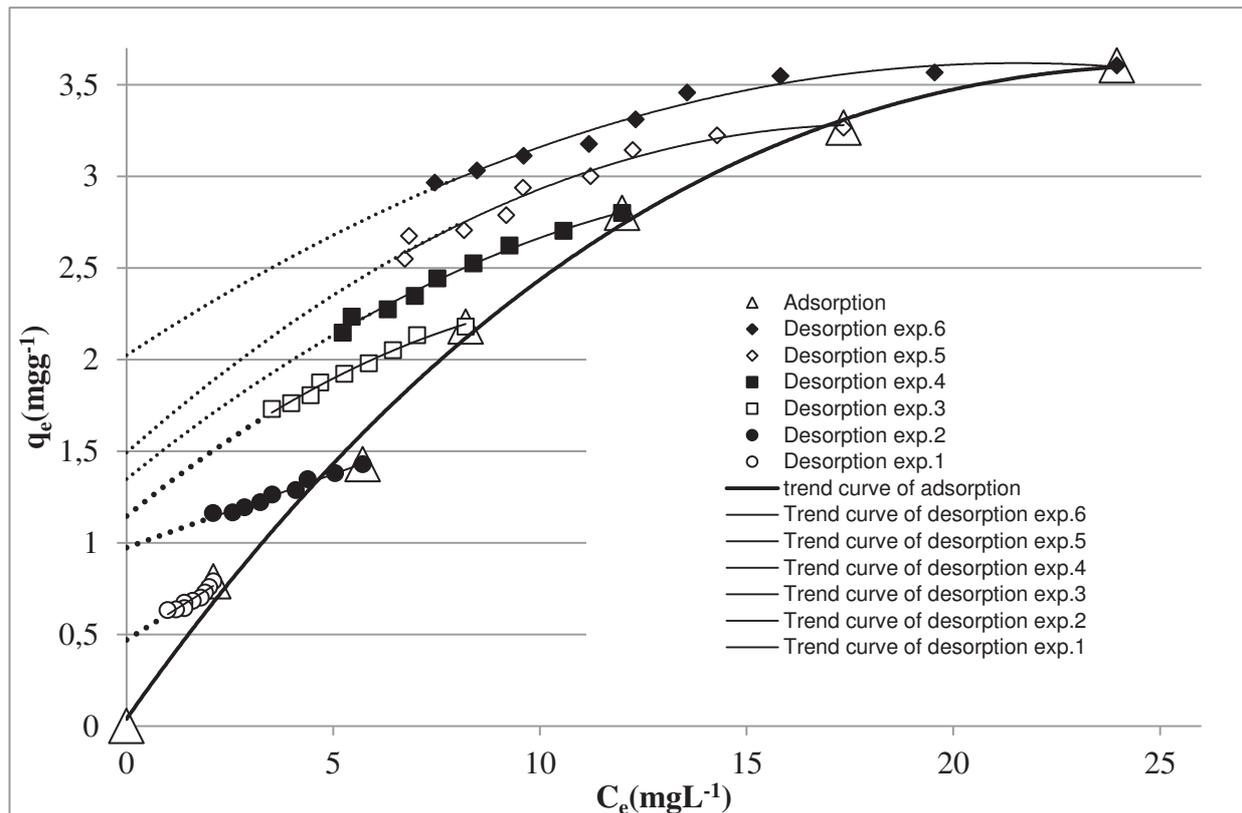


Fig. 8: The dye mass that was retained on the raw bentonite during isothermal desorption as a function of dye concentration in the aqueous solution for the six different initial adsorbed dye masses and the modelled trend curves of desorption.

CONCLUSIONS

The bentonite used in this study was effective for reducing Foron Bleu 291(FB) dye concentrations in industrial effluents. The dye was highly adsorbed on raw and purified bentonite samples and the calculated kinetic constants of the dye adsorption were not significantly different for the raw and purified bentonites. Pseudo first-order and pseudo second-order models were able to describe the kinetics of FB adsorption and desorption on bentonite. The observed adsorption and desorption kinetics are better described by the pseudo first-order model. The isotherms of the dye adsorption on the bentonite samples were satisfactorily described by the Freundlich model. However, the Langmuir model was more appropriate for describing the observed L-phenomenon of adsorption, especially for the purified bentonite. , the observed physical adsorption process was dependent on the mass of

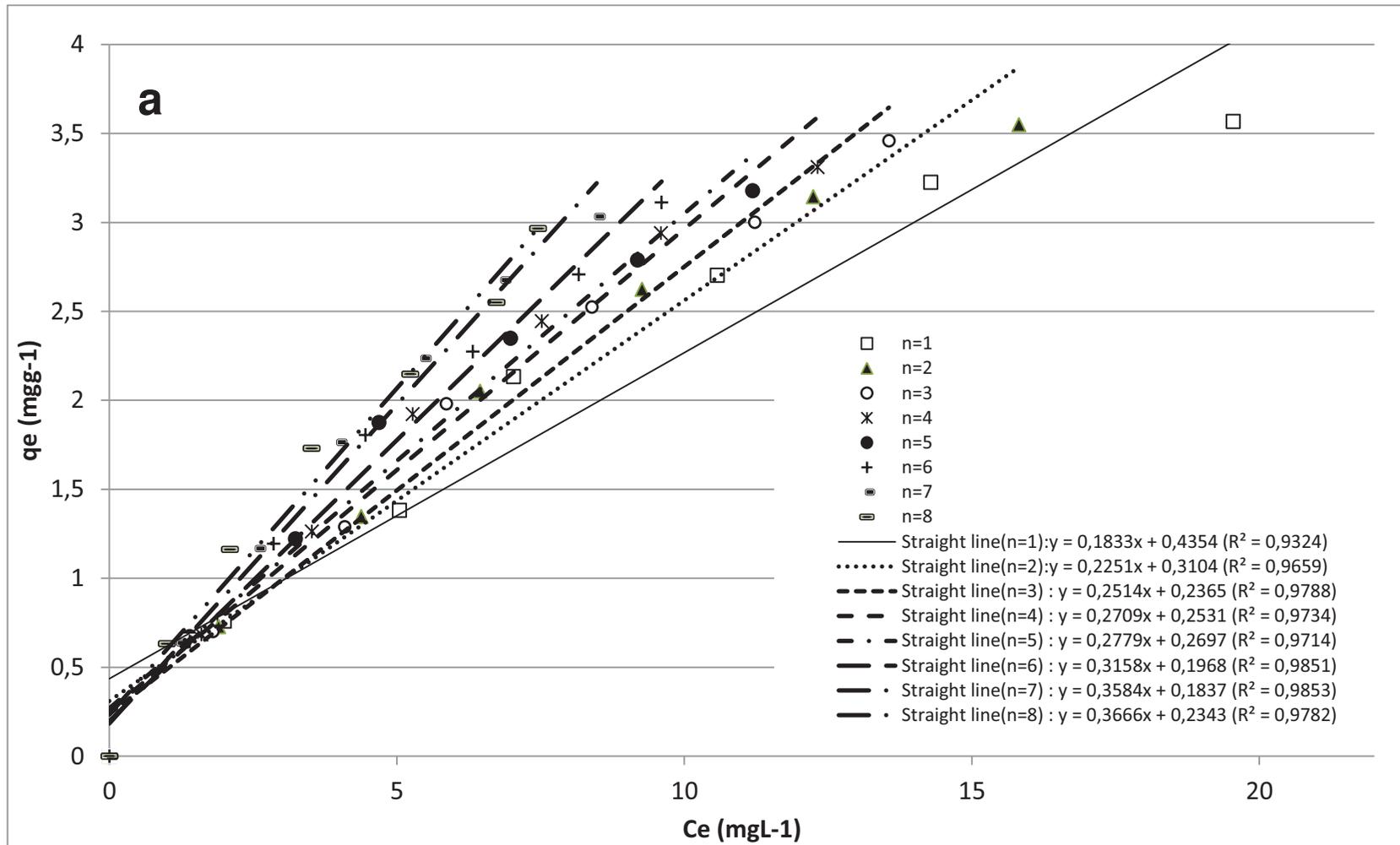
Table 4: Thermodynamic indices of irreversibility TII, the characteristics of the modelled trend curves for the desorption isotherms and the ratio of irreversibly of the adsorbed dye for raw bentonite.

Desorption experiment	$q_e^{(0)}$ (mg g ⁻¹)	TII (-)	-----Trend curve equation-----				R^2 (-)	$a_0/q_e^{(0)}$ (%)
			a_0 (mg g ⁻¹)	a_1 (Lg ⁻¹)	a_2 (mg g ⁻¹ L ²)			
$y=a_0+a_1x + a_2x^2$								
6	3.6	0.94	2.0241	0.1479	-0.0034	0.97	56	
5	3.26	0.88	1.4918	0.1993	-0.0055	0.96	46	
4	2.8	0.88	1.3474	0.1828	-0.0051	0.99	48	
3	2.17	0.89	1.1462	0.185	-0.007	0.98	53	
$y=a_0+a_1x$								
2	1.42	0.69	0.9731	0.0803	-	0.97	68	
1	0.79	0.91	0.4695	0.1402	-	0.9	59	

the adsorbent and the solution pH. FB was efficiently adsorbed on the bentonite based on the high fraction of the dye mass that was irreversibly retained in the solid phase. In this case, the adsorption process can be classified as partially reversible. Overall, natural raw bentonite is less expensive and easier to handle than traditionally used adsorbents. Thus, natural bentonite could serve as an efficient adsorbent in wastewater treatment for industries that specialise in textiles. An extension of this work would be used to propose a sustainable process in which the bentonite is used for manufacturing bricks after wastewater treatment.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was performed within the framework of the PHC UTIQUE French-Tunisian project (12G21002) and was supported by the French Ministries of Foreign Affairs (MAE) and Education and Research (MESR), and the Tunisian Ministry of Higher Education and Scientific Research.



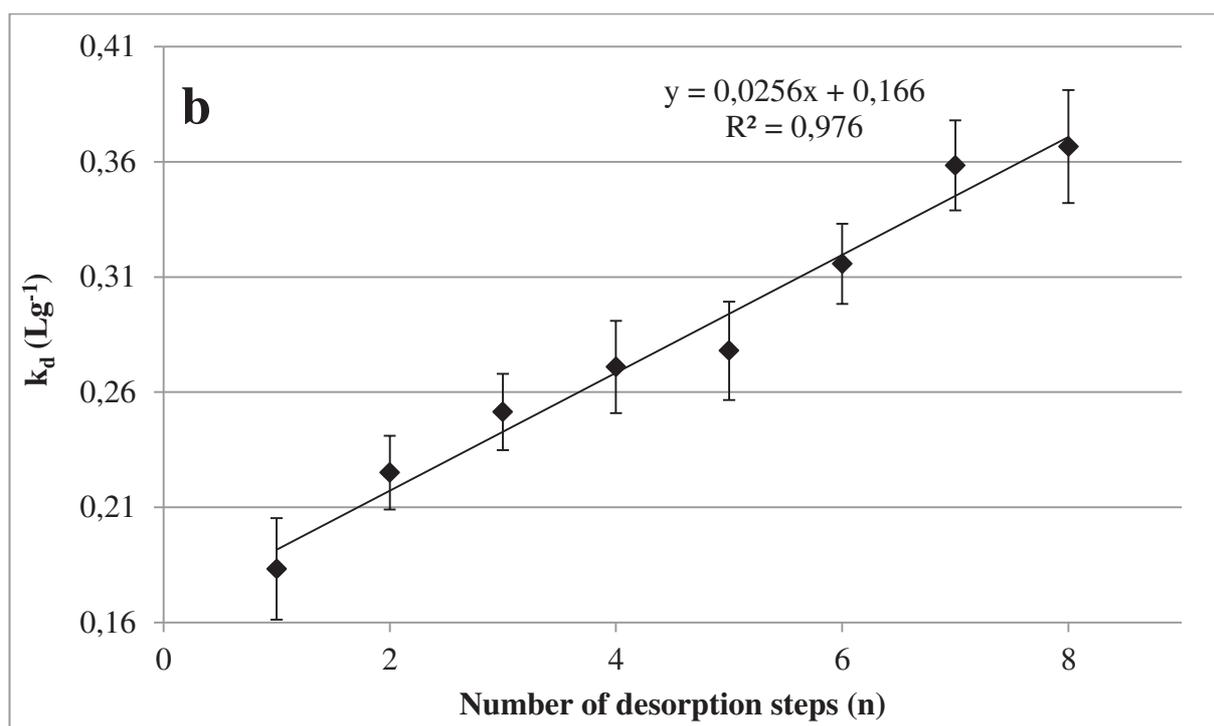


Fig. 9: First (n=1), second (n=2), third (n=3), fourth (n=4), fifth (n=5), sixth (n=6), seventh (n=7) and eighth (n=8) steps of the isotherms of FB desorption (a) and the partitioning coefficient versus the number of desorption steps (b).

REFERENCES

- Abdullah A.R., Sinnakkannu S. & Tahir N.M. (2001). Adsorption, Desorption, and Mobility of Metsulfuron Methyl in Malaysian Agricultural Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71**, 655-661.
- Al-Qodah Z. (2000) Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, **34**, 4295–4303
- Atun G. & Sismanoglu T. (1996) Adsorption of 4,4%-isopropylidenediphenol and diphenylolpropane 4,4%-dioxycetic acid from aqueous solution on kaolinite. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **31**, 2055–69.
- Auta M. & Hameed B.H. (2012) Modified mesoporous bentonite adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, **198–199**, 219–227

Auta M. & Hameed B.H. (2013) Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **105**, 199–206.

Auta M. & Hameed B.H. (2014) Chitosan–bentonite composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, **237**, 352-361.

Benguella B. & Yacouta-Nour A. (2009) Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendue Chimie*, **12**, 762-771.

Bergaya F. & Vayer M. (1997) CEC of clay; Measurement by adsorption of a copper ethylene diamine complex. *Applied Clay Science*, **12**, 275-280.

Bes-Piá A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A. & Alcaina-Miranda M.I. (2003) Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination*, **157**, 81- 86.

Bouna L., Rhouta B., Maury F., Jada A., Senocq F. & Lafont M. C. (2014) Photocatalytic activity of TiO₂/stevensite nanocomposites for the removal of Orange G from aqueous solutions. *Bentonite Minerals*, **49**, 417-428.

Bouras O. (2003) *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation*. PhD Thesis, Université de Limoges, France.

Bujdák J., Iyi N. & Fujita T. (2002) The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Bentonite minerals*, **37**, 121-133.

Caillère S., Hénin S. & Rautureau M. (1982) *Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II*, p 184. Edition Masson. Paris.

Das S.K. & Chatterjee M.K. (1993) Specific surfaces and heat of adsorption of some Indian bentonites by dye-adsorption technique. *Bulletin of Materials Science*, **16**, 205-211.

Dincer A.R., Gunes, Y. & Karakaya N. (2007) Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyes tuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, **141**, 529- 535.

Dogan M., Alkan M., & Onganer. Y. (2000) Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air, and Soil Pollution*, **120**, 229–248.

- Edelin F. (1998) L'épuration physico-chimique des eaux, Edition Cebedoc, Liège
- El Kbir L., Ouali M.S. & El Maleh S. (1998) Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile (Zone industrielle d'El Jadida - Maroc). *L'eau, l'industrie, les nuisances*, **214**, 54- 60.
- Eren E. & Afsin B. (2007) Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments*, **73**, 162-167.
- Errais E., Duplay J., Elhabirib M., Khodjac M., Ocampod R., Baltenweck-Guyote R. & Darragif F. (2012) Anionic RR120 dye adsorption onto raw bentonite: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **403**, 69–78.
- Eslinger & Peaver (1988) Bentonite minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. *Society of Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA*.
- Fernandez N.A., Chacin E., Gutierrez E., Alastre N., Llamaza B., & Forster C.F. (1995) Adsorption of lauryl benzyl sulfonate on algae. *Bioresource Technology*, **54**, 111-115.
- Gebremariam Y.S., Beutel W.M., Flury M., Ames Harsh B.J. & avid Yonge R.D. (2012) Nonsingular Adsorption/Desorption of Chlorpyrifos in Soils and Sediments: Experimental Results and Modeling. *Environmental Science and Technology*, **46**, 869-875.
- Gerçel Ö., Gerçel H.F., Koparal A.S. & Ögütveren Ü.B. (2008) Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material. *Journal of Hazardous Material*, **160**, 668-674.
- Ghorbel-Abid I. & Trabelsi-Ayadi M. (2011) Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.02.030.
- Gunay A., Ersoy B., Dikmen S. & Evcin A. (2013) Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic bentonite. *Adsorption*, **19**, 757–768.
- Gürses A., Dogar C., Yalcin M., Acikyildiz M., Bayrak R., & Karaca S. (2006) The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto bentonite. *Journal of Hazardous Material*, **13**, 217–228.

- Hamdaouia O. & Naffrechoux E. (2007) Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon . Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401–411.
- Ho Y.S. & Mc Kay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451-465.
- Ho Y.S. & Mc Kay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, **34**, 735- 742.
- Huang G., Li Q. & Zhang X. (2003) Adsorption and desorption of trazine by tree soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71**, 655-661.
- Jain A. K., Gupta V.K., Bhatnagar A. & Suhas (2003) Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Material*, **101**, 31- 42.
- Jovic-Jovicic N., Milutinovic-Nikolic A., Grzetic I. & Jovanovic D. (2008) Organobentonite as efficient textile dye sorbent *Chemical Engineering and Technology*, **31**, 567-574
- Kadrivelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N. & Pattabhi S. (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, **87**, 129-132.
- Kaur M. & Datta M. (2011) Adsorption characteristics of acid orange 10 from aqueous solutions onto montmorillonite bentonite. *Adsorption Science and Technology*, **29**(3), 301–318.
- Kim C.Y., Choi H.M. & Cho H.T. (1997) Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 725–36.
- Kołodzinska D., Wnetrzak Leahy R.J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W. & Hubicki Z. (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, **197** 295–305.
- Lagergren S. (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, **24**, 1-39.
- Langmuir I. (1916) The constitution and fundamental properties of solid sand liquids. *Journal of American Chemical Society*, **38**, 2221-2295.

- Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, **40**, 1361-1403.
- Li Z., Chang P.H., Jiang W.T., Jean J.S. & Hong H. (2011) Mechanism of methylene blue removal from water by swelling bentonites. *Chemical Engineering Journal*, **168**, 1193–1200.
- Leyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. & Mendoza-Barron J. (1995) Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **62**, 64-67.
- Madrigal-Monarrez, I. (2004). Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon enherbés et boisés ; rôle des matières organiques. PhD Thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris, France.
- McKay G., Otterburn Michael S. & Aga Jamal A. (1985) Fuller's earth and fired bentonite as absorbents for dyestuffs external mass transport processes during adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, **26**, 149-161.
- Mhamdi M., Gasmi N., Elaloui E., Kbir-Ariguib N. & Trabelsi-Ayadi M. (2010) Purification and characterization of smectite bentonite taken from Gafsa, Tunisia : Progressive elimination of carbonate. *Material Science and engineering*, **13**, 12-27.
- Morris C., Mooney S.J. & Young S.D. (2008) Sorption and desorption characteristics of the dye tracer, Brilliant Blue FCF, in sandy and bentonite soils. *Geoderma*, **146**, 434–438.
- Namayam C. & Kanchana N. (1992) Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters. *Chemosphere*, **25**, 1691–705.
- Namasivayam C. & Yamuna R.T. (1992) Removal of Congo Red from aqueous solution by biogas waste slurry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **53**, 153–157.
- Ozdemir E., Duranoglu D., Beker U. & Avcı A.O. (2011) Process optimization for Cr(VI) adsorption onto activated carbons by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 207–218
- Pannuzo S., & Rovel J.M. (2000) Traiter l'eau et les effluents industriels par les techniques membranaires et d'autres techniques couplées. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, **235**, 123-128.
- Periasamy K. & Namasivayam C. (1994) Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a lowcost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **33**, 317–20.

- Qadeer R. (2007) Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nitric acid medium. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **293**, 217–223.
- Rahman A., Urabe T. & Kishimoto N. (2013) Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Procedia Environmental Sciences*, **17**, 270-278.
- Senthilkumaar S., Kalaamani P. & Subburaam C.V. (2006) Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 800–808.
- Safa Y. & Bhatti H.N. (2011) Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination*, **272**, 313–322.
- Sander M., Lu Y. & Pignatello J.J. (2005) A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 1062-1072.
- Senthilkumaar S., Kalaamani P. & Subburaam C.V. (2006) Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 800-808.
- Sharma D.C. & Forster C.F. (1996) Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water SA*, **22**, 153–60.
- Sørensen T. (1996) *Textilkemi 3. Farvning og Trykning*, april 1996.
- Souabi S. (1996) Study on removal of the dyes from textile industry rejections. *Techniques Sciences Methods*, **3**, 181-185.
- Srinivasan A. & Viraraghavan T. (2010) Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, **91**, 1915-1929.
- Van Olphen H. (1963) *An Introduction to Bentonite Colloid Chemistry*, Interscience Publishers, NY London.
- Wang Y., Wang W. & Wanga A. (2013) Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite bentonite. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 132-139.

- Wehrhan A., Streck T., Groeneweg J., Vereecken H. & Kasteel R. (2010) Long-Term Sorption and Desorption of Sulfadiazine in Soil: Experiments and Modeling, *Journal of Environmental Quality*, **39**, 654–666.
- Worrall F., Parker A., Rae J.E. & Johnson. A.C. (1997) A study of the adsorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil. *Chemosphere*, **34**, 71–86.
- Yaneva Z. & Koumanova B. (2006) Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **293**, 303- 311.
- Yin Y.J., Allen H.E., Huang C.P., Sparks D.L. & Sanders P.F. (1997) Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environmental Science Technology*, **31**, 496–503.
- Zhou Q. & Wang M. (2010) Adsorption–desorption characteristics and pollution behavior of reactive X-3B red dye in four Chinese typical soils. *Journal of Soils Sediments*, **10**, 1324–1334.
- Zollinger H. (1987) *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH Publishers, New York.

4.3. Adsorption du FB sur l'argile de JbeL Chekir

Dans cette partie seront abordées les caractéristiques physicochimiques de l'adsorption et de la désorption du FB sur l'argile de Borj Chekir. D'abord, les résultats de l'étude cinétique sont présentés afin de pouvoir déterminer le temps de contact nécessaire entre l'adsorbat et l'adsorbant pour une bonne rétention du polluant (colorant). Les données expérimentales sont ensuite comparées au modèle du pseudo premier ordre. Les isothermes d'adsorption modélisées à l'aide du modèle de Langmuir sont ensuite discutés. Les paramètres k_1 et q_e pour l'étude cinétique et q_e et b pour l'isotherme ont été déterminés à l'aide des formes linéaires respectivement pour la cinétique et l'isotherme d'adsorption. Les effets du pH, de la masse de l'adsorbant et de la température sur la quantité adsorbée du colorant sur l'argile sont ensuite résumés.

4.3.1. Cinétique d'adsorption

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour répondre à cette question des expériences en réacteur fermé, mettant en contact le polluant (le Foron Bleu : FB) et l'adsorbant (argile de Borj Chekir), ont été réalisées. (Figure 4.1).

Durant les premières minutes de contact entre l'argile et le colorant, il y a une forte adsorption et de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide. Ceci peut être expliqué par le fait que les sites actifs de l'argile sont libres, durant ce temps, et sont capables de piéger les molécules du FB (Yaneva & Koumanova, 2006; Dincer et al., 2007). Après 80 min la quantité adsorbée sur la phase solide atteint un plateau qui indique la saturation des sites actifs. Cela est caractérisé par un maximum d'adsorption. Ce maximum se traduit par un transfert équivalent du soluté entre les deux phases liquide et solide : la masse adsorbée est compensée en même temps par la même masse désorbée de l'argile.

Cette cinétique d'adsorption du colorant FB sur l'argile de Borj Chekir ressemble bien à celle étudié pour l'argile de Gafsa. Pour cela seul le modèle du pseudo premier ordre a été pris en compte pour modéliser les résultats expérimentaux. Par ailleurs des simulations effectuées avec le pseudo second ordre ont confirmé notre choix.

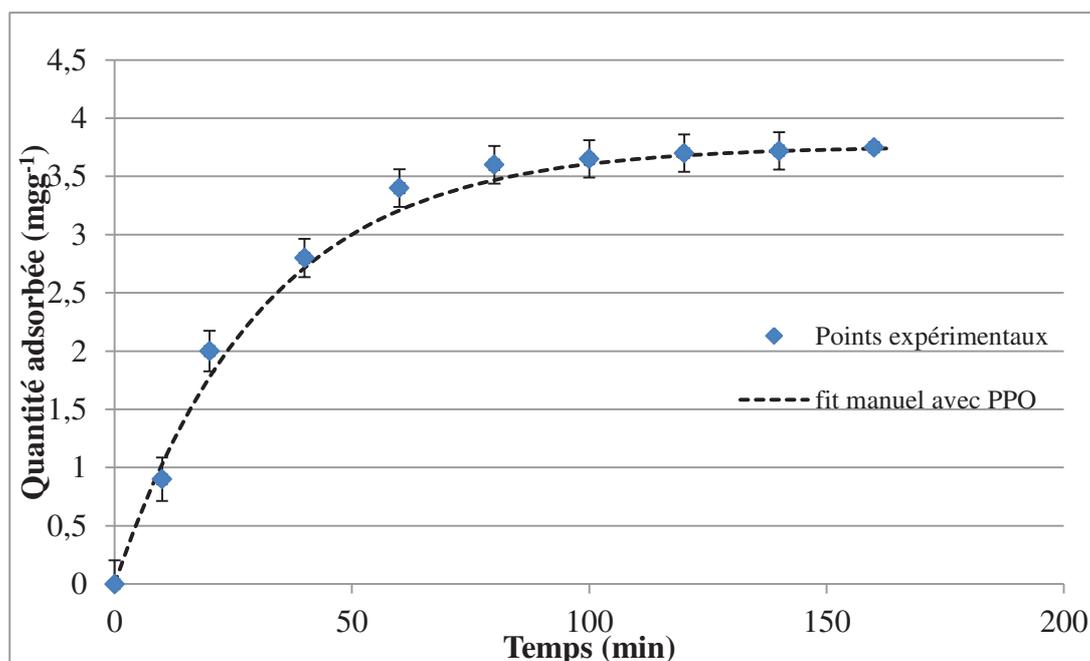


Figure 4.1 : cinétique d'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir

Pour modéliser les données expérimentales avec le pseudo premier ordre nous avons fixé la quantité maximale q_e du FB adsorbée sur l'argile trouvé expérimentalement et nous avons optimisé seulement k_1 . Le tableau 4.1 résume les paramètres cinétiques selon le modèle du pseudo premier ordre des deux argiles, les paramètres cinétique q_e et k_1 des deux argiles sont proches les uns des autres. Les résultats ont été testés par la fonction erreur RMSE qui a donné une faible valeur de l'ordre de 0.065. Ce présent résultat de l'étude cinétique est confirmé par des travaux antérieurs (Namayam & Kanchana, 1992; Namasivayam & Yamuna, 1992; Periasamy & Namasivayam, 1994; Atun & Sismanogly, 1996; Worrall et al., 1997).

Tableau 4.1: Paramètres de la cinétique d'adsorption du FB par l'argile de Borj Chekir selon le modèle du pseudo premier ordre

		-----Fit manuel-----		
		q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	RMSE (-)
Argile Gafsa	Adsorption	3,80	0,03	0,03
Argile Borj Chekir	Adsorption	3,76	0,03	0,06

4.3.2. Isotherme d'adsorption

Lors de l'étude du comportement de l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir l'adsorbant et l'adsorbat ont été mis en contact pendant 2 h tout en gardant une éventuelle agitation mécanique du mélange. 7 solutions de concentrations différentes allant de 20 mgL^{-1} à 140 mgL^{-1} ont été préparées dans des béchers de 150 mL. La quantification de la masse du FB fixée sur l'argile après le temps de contact nécessaire a permis de donner la courbe représentée sur la figure 4.2. L'isotherme d'adsorption comporte les deux caractéristiques suivantes :

- Il y a une adsorption maximale de la masse du colorant mis dans la solution par l'argile pour les concentrations inférieures à 60 mgL^{-1} .
- Au-delà de 60 mgL^{-1} il s'établi un équilibre d'adsorption/désorption du FB sur l'argile de Borj Chekir.

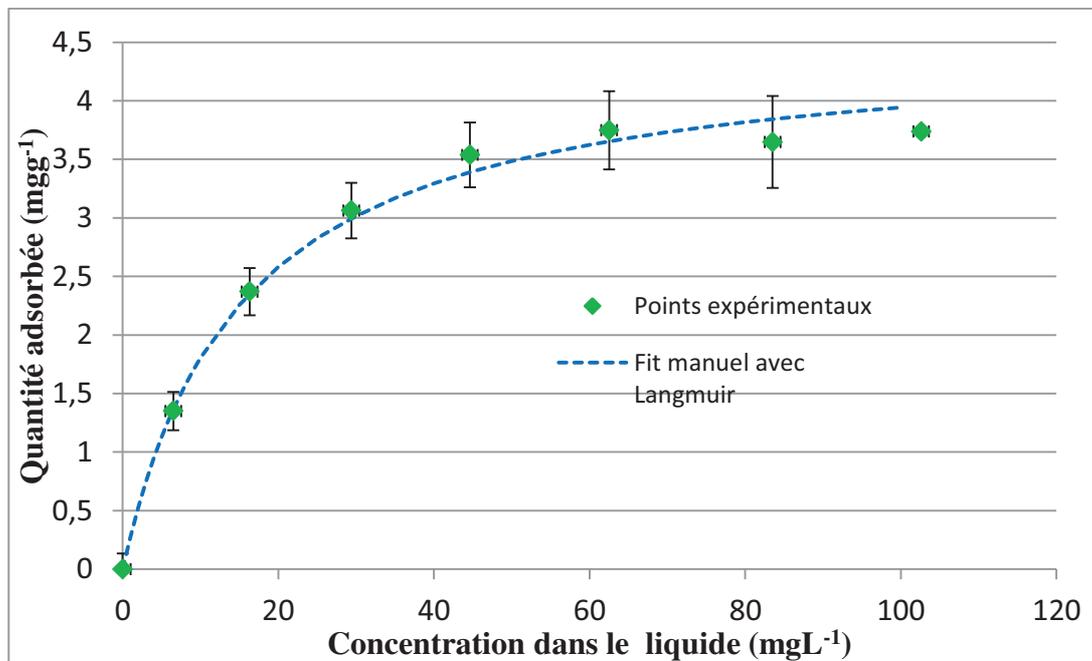


Figure 4.2 : Isotherme d'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir et modélisation des résultats avec l'approche de Langmuir.

On peut dire que les sites actifs de la masse d'argile mis dans la solution arrivent à adsorber toute la quantité de FB pour des concentrations inférieures à une concentration critique d'environ de $3,5 \text{ mg/g}$. Au-delà, les sites actifs de l'argile seraient tous occupés par le FB et un équilibre existe se traduisant par le plateau de la courbe. Cet équilibre résulte d'un état stationnaire entre la phase solide et la phase liquide

Les résultats expérimentaux ont été modélisés avec le modèle de Langmuir (Tableau 4.2). En pratique, il suffit de fixer la quantité maximale q_m retenue par l'argile et d'optimiser la constante de Langmuir b afin de trouver une valeur minimale de RMSE. Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'argile de Borj Chekir sont proches de ceux de l'argile de Gafsa. Ceci montre que les deux argiles se comportent de la même façon vis-à-vis de l'adsorption du FB même si la composition minéralogique est différente.

Tableau 4.2 : paramètres de Langmuir pour adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir.

----- calage manuel -----			
Adsorbant	b (L mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	RMSE (-)
Argile de Gafsa	0.082	4.58	0.047
Argile de Borj Chekir	0.066	4.54	0.036

4.3.3. Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir

4.3.3.1. Température

La température a un effet déterminant sur l'adsorption du FB. Dans le cas de l'argile de Borj Chekir, la quantité adsorbée passe de 3.88 mg g⁻¹ à 25°C à 4.8 mg g⁻¹ à 65 °C (Figure 3.3). L'augmentation de la température favorise la fixation du colorant par l'argile naturelle. Cette augmentation se stabilise pour des températures avoisinant 50 °C. Pour des argiles cette augmentation ne semble pas être universelle, mais en tout cas, l'augmentation de la température conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Al-Qodah, 2000).

L'enthalpie standard d'adsorption ($\Delta H=42.2$ kJ mol⁻¹) est positive indiquant que le processus d'adsorption est endothermique. Cette augmentation de capacité d'adsorption est accompagné par une augmentation du nombre de site d'adsorption (Senthilkumaar et al., 2006). L'entropie ($\Delta S=189.7$ Jmol⁻¹K⁻¹) est positive : il y a donc une affinité entre le colorant FB et la surface adsorbante de l'argile. L'énergie libre de Gibbs (ΔG) varie entre -15.2 et -9.6 kJ mol⁻¹ soulignant que l'adsorption est une réaction spontanée et exergonique. La valeur

absolue de l'énergie libre de Gibbs accroit avec l'accroissement de la température indiquant que l'adsorption est favorisée à haute température (Auta & Hameed, 2013). En outre l'énergie libre de Gibbs varie entre -20 et 0 kJmol^{-1} ceci montre que l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir suit un processus physique (Auta & Hameed, 2012).

4.3.3.2. pH de la solution

Le pH de la solution agit fortement sur l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir (Figure 4.4). Le pH acide favorise la rétention du colorant par l'argile. En revanche, à pH neutre

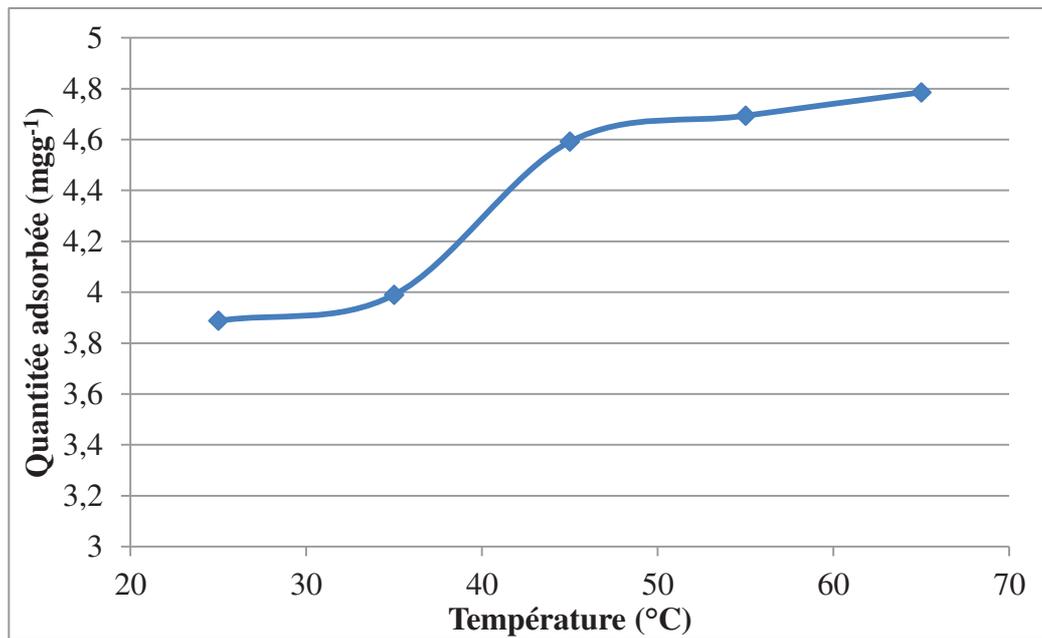


Figure 4.3 : Effet de la température sur l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir

l'adsorption diminue puis à pH basique elle commence à remonter de nouveau mais elle reste moins importante qu'à pH acide. Dans la littérature, parfois un pH acide favorise davantage le phénomène d'adsorption (Bouras, 2003; Gürses *et al.*, 2006) et parfois c'est le pH neutre qui l'emporte (Dincer *et al.*, 2007).

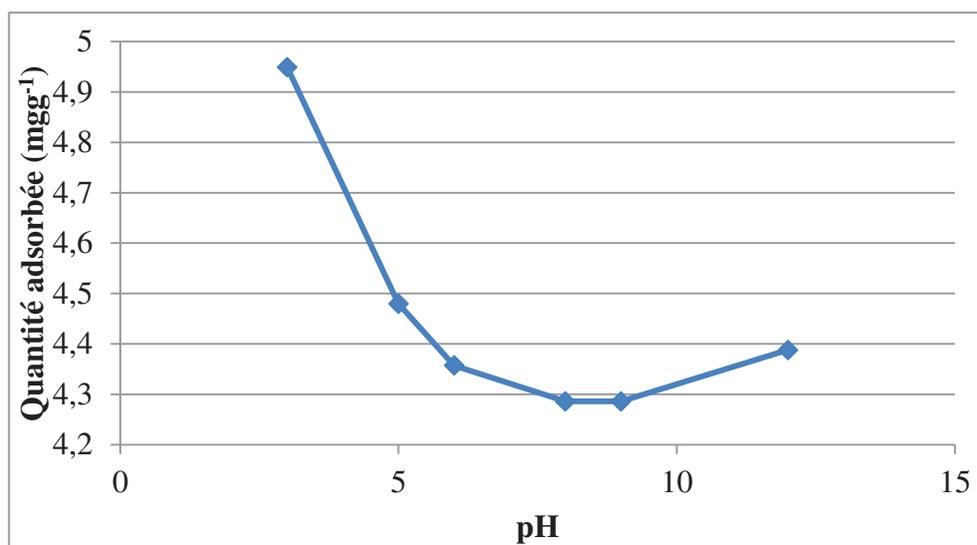


Figure 4.4: effet du pH sur l'adsorption du FB par l'argile de Borj Chekir

4.3.3.3. Masse de l'adsorbant

La masse de l'adsorbant a un effet sur la rétention du colorant par l'argile (Figure 4.5). En partant d'une concentration initiale du colorant de 50 mg/L, la quantité de l'adsorbant restante dans le liquide diminue rapidement au début du contact puis elle se stabilise sur un palier, proche de 1g de l'absorbant. Au-delà de 0,8 g de l'adsorbant, la même quantité du FB est adsorbée. Pour la suite de nos études, une masse de 1 g a été adoptée pour une concentration maximale du colorant de 50 mg L⁻¹.

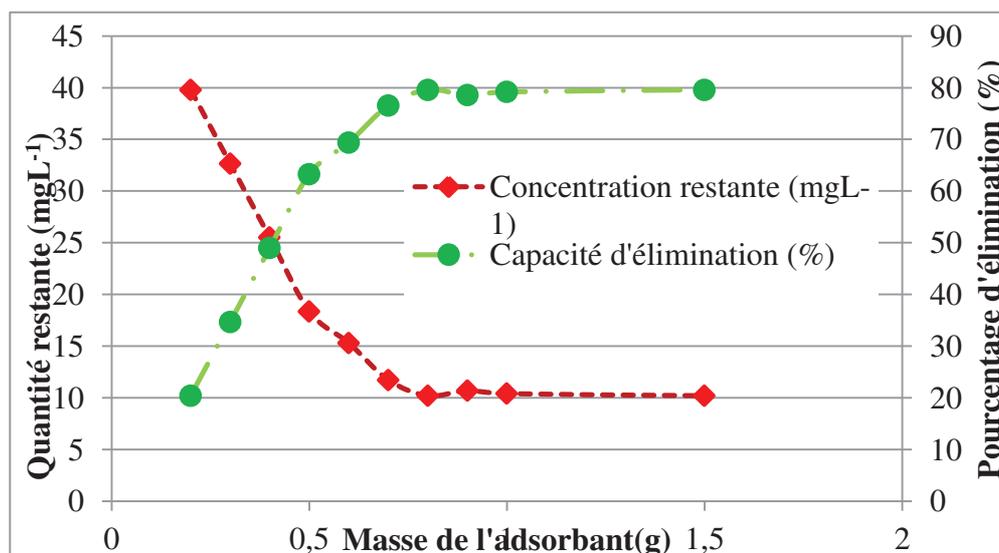


Figure 4.5 : effet de la masse d'argile sur la rétention du FB

4.3.4. Cinétique de désorption

En partant d'une masse adsorbée de $3,8 \text{ mg g}^{-1}$, la masse du FB désorbe en fonction du temps (Figure 4.6). Au début, il y a une forte désorption, puis on atteint un plateau. La quantité initialement fixée sur l'argile ne se désorbe pas complètement mais une grande partie reste fixée d'une façon irréversible. Après 80 min la masse retenue par l'adsorbant reste inchangée ou bien qu'il y a un transfert équivalent de la phase solide vers la phase liquide ou inverse.

Les données expérimentales ont été modélisées avec le modèle de pseudo premier ordre. La courbe modélisée est en bon accord avec les observations. La constante cinétique de désorption (k_1) est proche de celle obtenue pour l'argile de Gafsa (Tableau 4.3). De plus, la quantité retenue de façon irréversible est proche de celle déterminée pour l'argile de Gafsa. Ceci montre que les deux types d'argile sont proche l'une de l'autre d'un point de vue des propriétés physicochimique et minéralogique d'une part et d'autre part, la cinétique de désorption ressemble beaucoup à la cinétique d'adsorption pour les deux types d'argile.

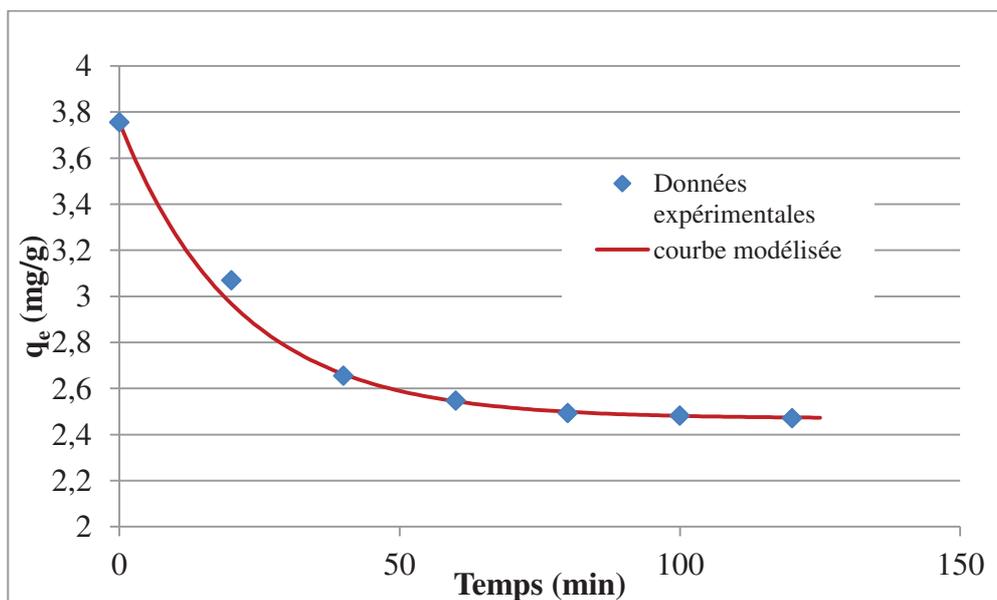


Figure 4.6 : cinétique de désorption du FB à partir de l'argile de Borj Chekir

Tableau 4.3 : Paramètres cinétiques de l'adsorption-désorption du FB de l'argile de Gafsa selon le modèle du pseudo premier ordre comparés à ceux de l'argile de Borj Chekir

		-----Manual fit-----		
Adsorbant		q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	RMSE (-)
Argile de Jbel Gafsa	Adsorption	3.8	0.038	0.033
	Désorption	2.45	0.047	0.014
Argile de Borj Chekir	Adsorption	3,76	0,032	0,065
	Désorption	2.47	0,047	0,012

4.3.5. Isotherme de désorption

La figure 4.7 montre les résultats de l'étude de la désorption du colorant FB menée pour l'argile de Borj Chekir. Les isothermes de désorption ne coïncident pas avec les isothermes d'adsorption et dépendent fortement de la masse du colorant fixée initialement sur l'argile (Figure 4.8). L'hystérésis de désorption observé est similaire au phénomène trouvé dans la littérature pour des traceurs (Morris et *al.*, 2008; Zhou and Wang, 2010) et des pesticides (Abdullah et *al.*, 2001; Huang et *al.*, 2003; Madrigal-Monarrez, 2004). Les courbes de tendance ont été modélisées avec un polynôme de second degré pour les masses initiales en FB fixées sur l'argile de 3,11 ; 2,75 ; 2,32 et 1,87 ; 1,37 et 0,65 mg g⁻¹. Le taux de rétention est légèrement supérieur à celui déterminé pour l'argile de Gafsa. Le pourcentage de la masse du colorant fixé varie de 85% à 90%. La quantité du colorant qui reste fixée sur l'argile a été estimée à l'aide des courbes extrapolées à partir des données expérimentales. On a utilisé l'indice d'irréversibilité TII décrit par l'équation (20). Les résultats montrent que TII varie entre 0,65 et 0,92 ce qui est en faveur d'une irréversibilité partielle.

4.4. Conclusions

Les analyses techniques montrent que les deux types d'argiles étudiées sont à dominance de smectite bien que l'argile de Borj Chekir contient un pourcentage plus ou moins élevé de kaolinite (interstratifié smectite-kaolinite). L'argile de Jbel Gafsa a une surface spécifique plus élevée que celle de Borj Chekir et par conséquent elle adsorbe une masse de colorant plus élevée pour la même masse d'argile. L'étude cinétique de l'adsorption du colorant par les deux argiles obéit au modèle du pseudo premier ordre. L'adsorption est forte pendant les premières minutes de contact puis on assiste à un équilibre entre les deux

phases liquide et solide. Cet équilibre s'explique par la saturation des sites d'adsorption de l'argile par les molécules du colorant. L'étude de l'isotherme d'adsorption montre que les deux types d'argiles suivent l'hypothèse de Langmuir. Le modèle de Langmuir décrit bien le phénomène d'adsorption du colorant par les argiles. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est de nature physique compte tenu du fait que l'énergie de liaison est faible (<0). La cinétique de désorption pour les deux argiles suit le même modèle et les constantes k_1 et q_e sont proches les uns des autres. En revanche les isothermes d'adsorption et de désorption ne sont pas proches de point de vue allure, en effet les isothermes d'adsorption sont décrits par le modèle de Langmuir alors que les isothermes de désorption sont alignées. Dans ce dernier cas on n'arrive pas à déterminer la quantité maximale de colorant désorbée par l'argile.

A travers cette étude en batch, nous arrivons déjà à répondre à l'un de nos objectifs qui est le choix du bon adsorbant qui a la capacité de fixer le polluant d'une manière irréversible. Nous tirons aussi les paramètres de l'adsorption qui vont nous servir pour le travail en colonne. Ces paramètres sont la constante d'adsorption selon le modèle de Langmuir b et la quantité maximale q_m en colorant que l'argile peut fixer. Ils sont nécessaires pour la modélisation numérique, en effet ils seront utilisés comme données afin de déterminer d'autres paramètres comme la dispersivité longitudinale α_L . Le travail en dynamique est l'objectif principal car, dans la pratique, la dépollution des eaux des colonnes de percolation est plus adaptée que le système en réacteur fermé. En plus des paramètres déjà quantifiés il faut aussi déterminer la perméabilité du milieu poreux permettant l'écoulement du soluté à travers ses pores. L'étude préliminaire a montré que l'argile de Jbel Stah Gafsa a une valeur extrêmement faible de l'ordre de 10^{-10} m/s c'est pourquoi on travaillera avec l'argile de Borj Chekir qui a une perméabilité de l'ordre de 10^{-7} m/s.

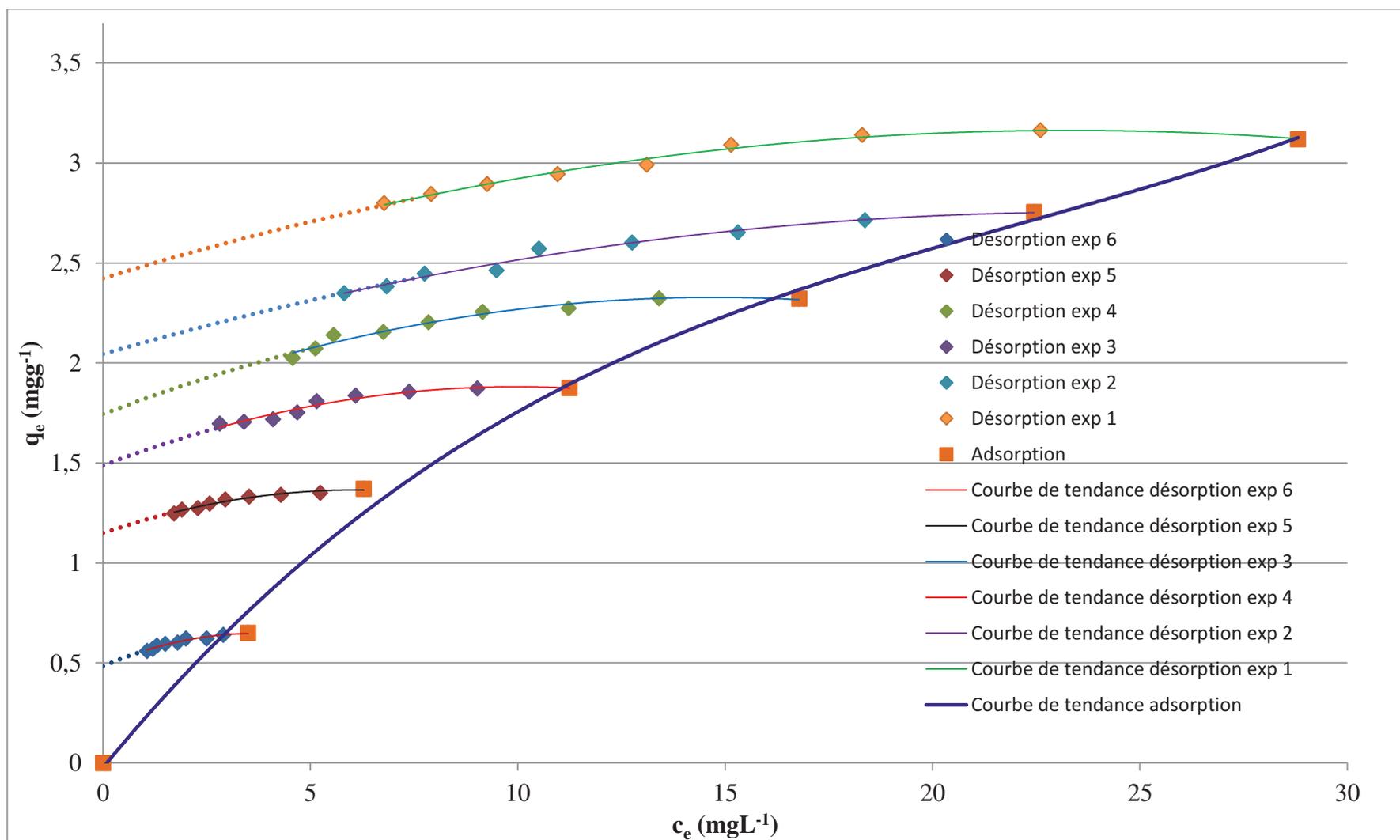


Figure 4.7: Masse du colorant retenue sur l'argile lors de la désorption en fonction de la concentration initiale dans la solution aqueuse et les courbes de tendances de désorption modélisées

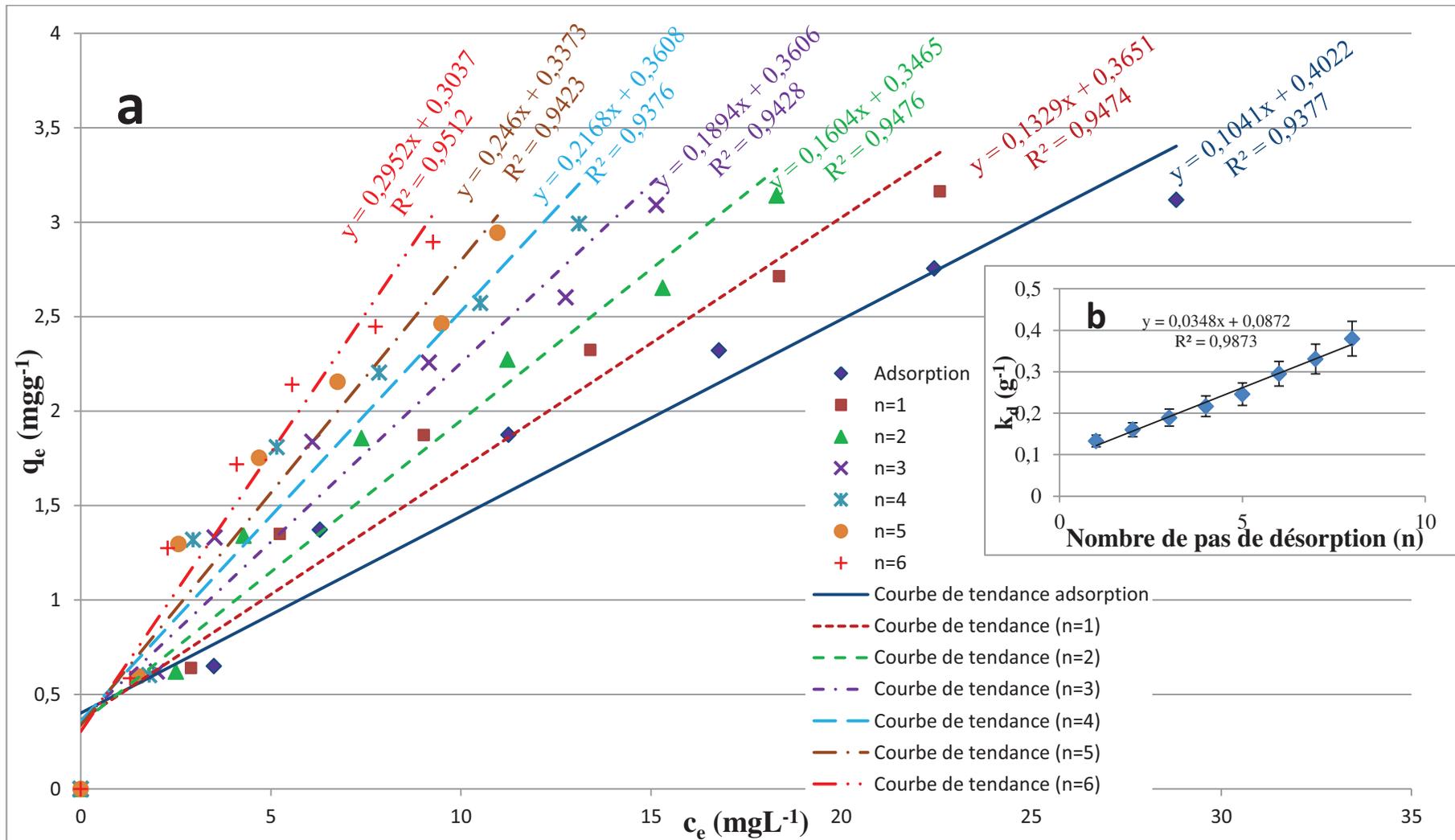


Figure 4.8 : Différentes étapes (n=1 à n=6) des isothermes de désorption (a) et coefficient de partition k_d en fonction du nombre de pas de désorption (b)

Chapitre 5 : Etude de
l'adsorption-désorption en
colonne de percolation

Chapitre 5 : Adsorption-désorption en colonne de percolation

Introduction

La réalisation de cette partie du travail a nécessité de faire un mélange de sable et d'argile vu la faible perméabilité des argiles. Avant d'attaquer les expériences de dépollution une étude préliminaire de la perméabilité a été entretenue afin de caractériser le matériau de travail. Après avoir choisi l'argile adéquate nous focalisons les expériences sur trois volets essentiels. Le premier volet concerne l'étude d'un traceur idéal (soluté inerte) qui servira comme référence pour le soluté réactif (colorant). Le deuxième volet étudie l'effet de la variation du pourcentage d'argile sur l'adsorption du FB et finalement l'effet de la vitesse d'écoulement sur la rétention du FB. Chaque série d'expérience est suivit d'une modélisation numérique pour estimer les paramètres hydrodynamiques et caractériser le phénomène d'adsorption.

5.1. Étude de la perméabilité du milieu poreux

La perméabilité d'un sol est un facteur déterminant dans l'étude des propriétés d'un milieu poreux. Le coefficient de perméabilité d'un sol saturé dépend essentiellement de sa granularité, de sa nature, de sa structure, de son indice des vides et de la température. Plus un sol est fin ou compact, plus les pores sont petits, plus les frottements et les pertes de charge sont importants et plus le coefficient de perméabilité est petit.

Deux méthodes, utilisant l'application directe de la loi de Darcy, sont utilisées en laboratoire :

- la mesure sous charge variable.
- la mesure sous charge constante.

La perméabilité de l'argile est généralement faible inférieure à 10^{-7} m/s. La détermination de ce paramètre va nous aider à bien choisir l'échantillon adéquat pour notre étude. En effet la percolation de la solution du colorant FB à travers la colonne remplie par des argiles nécessite une perméabilité de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-9} m/s pour ne pas avoir de problèmes de fuite dus à la pression. Au niveau de l'application la connaissance de la valeur de ce paramètre est très intéressant car elle permet de prévenir les risques de dégâts aux équipements (pompes, tuyaux...).

5.1.1. Perméabilité de l'argile: perméamètre à charge variable

L'argile de Gafsa est de type smectite, qui est une argile gonflante ayant une perméabilité, généralement, très faible. La détermination de la perméabilité a été effectuée à l'aide d'un perméamètre à charge variable. La perméabilité ainsi déterminé est de $1,07 \times 10^{-10}$ m/s pour un

mélange sable-argile de 80%-20%. Cette valeur est très faible et ne permet pas de réaliser des études en colonne de percolation. Nous avons essayé d'augmenter la perméabilité en ajoutant du sable H₂F en allant jusqu'à 80% de sable en pourcentage pondéral mais le milieu reste toujours imperméable ou très peu. Nous avons alors décidé de changer d'argile et d'abandonner l'argile de Gafsa.

Nous avons effectué un essai préliminaire avec l'argile de Borj Chekir sans ajout de sable. À l'aide d'un perméamètre à charge variable nous avons obtenu une perméabilité de 7.16×10^{-8} m/s. Cet essai nous a encouragé à continuer de travailler avec cette argile et nous avons réalisé d'autres essais sur des mélanges sable-argile avec un perméamètre à charge constante.

5.1.2. Perméabilité de l'argile de Borj Chekir : perméamètre à charge constante

Le dispositif de la manipulation est détaillé au chapitre « Matériel et Méthode ». Nous avons déterminé la perméabilité du mélange sable plus argile. Trois mélanges ont été étudiés 10% argile et 90% sable, 20% argile et 80% sable et 30% argile et 70% sable.

Mélange 10% argile 90% sable

Nous traçons la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i (avec $i = \Delta H/L$) où L est la longueur du mélange sable-argile et ΔH est la différence de niveau entre les deux capteurs de pression par rapport à l'axe z . La figure 5.1 montre une bonne proportionnalité entre la vitesse de Darcy et la charge hydraulique i . La vitesse de Darcy v_D est donnée par la relation suivante :

$$v_D = \frac{Q}{A} = K \frac{\Delta H}{L}$$

avec Q le débit d'écoulement, A la section de la colonne K la perméabilité hydraulique et L la longueur du milieu poreux.

La pente de la droite $v_D = f(\Delta H/L)$ est la perméabilité K (m/s) soit $K = 2 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Or la perméabilité intrinsèque k est donnée par l'équation :

$$k = \frac{K \mu}{\rho g}$$

avec μ (kg/m.s) la viscosité de l'eau, ρ (kg/m³) la masse volumique et g (m s⁻²) la constante de la pesanteur ou constante de gravitation

La perméabilité intrinsèque $k = 2,044 \times 10^{-11} \text{ m}^2$

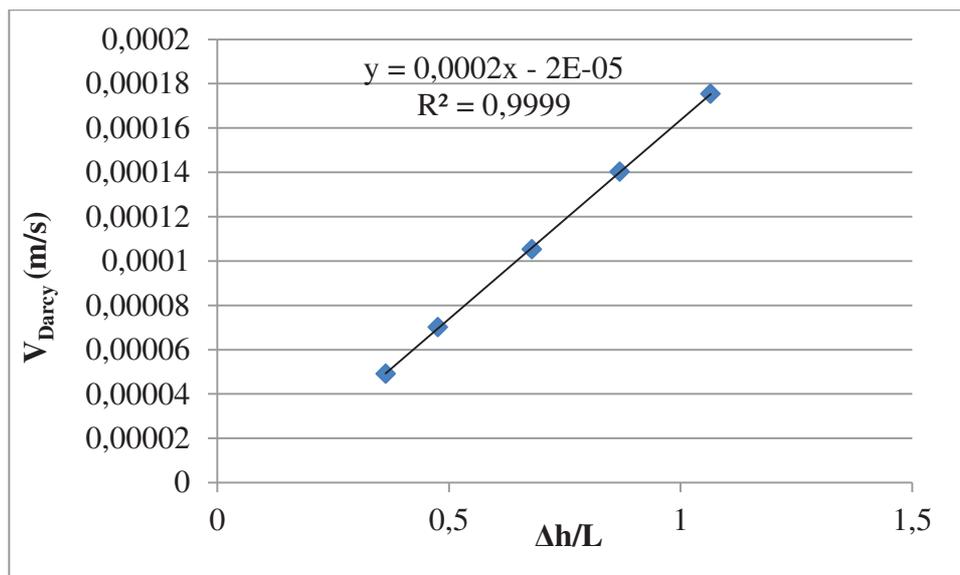


Figure 5.1 : variation de la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i à travers le mélange 10% argile et 90% sable

Mélange 20% argile 80% sable

En procédant comme précédemment mais en changeant les pourcentages argile-sable, nous trouvons la figure 5.2.

Nous remarquons que la pente de la droite vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique est plus faible qu'avec le premier mélange sable argile (90% 10%) c'est-à-dire que la perméabilité est plus faible. Ceci est logique car plus nous augmentons la part de l'argile plus nous nous approchons des propriétés des argiles et plus nous nous éloignons des propriétés du sable. Soient la perméabilité hydraulique $K=5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ et la perméabilité intrinsèque $k = 5,11 \times 10^{-13} \text{ m}^2$

Mélange 30% argile 70% sable

Avec l'augmentation du pourcentage d'argile (30%) la perméabilité devient encore plus faible en effet elle passe de $5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ pour le mélange précédent à $7 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ La perméabilité intrinsèque est de $7 \times 10^{-14} \text{ m}^2$.

Dans le tableau 5.1 sont portés les résultats de la perméabilité du mélange sable-argile.

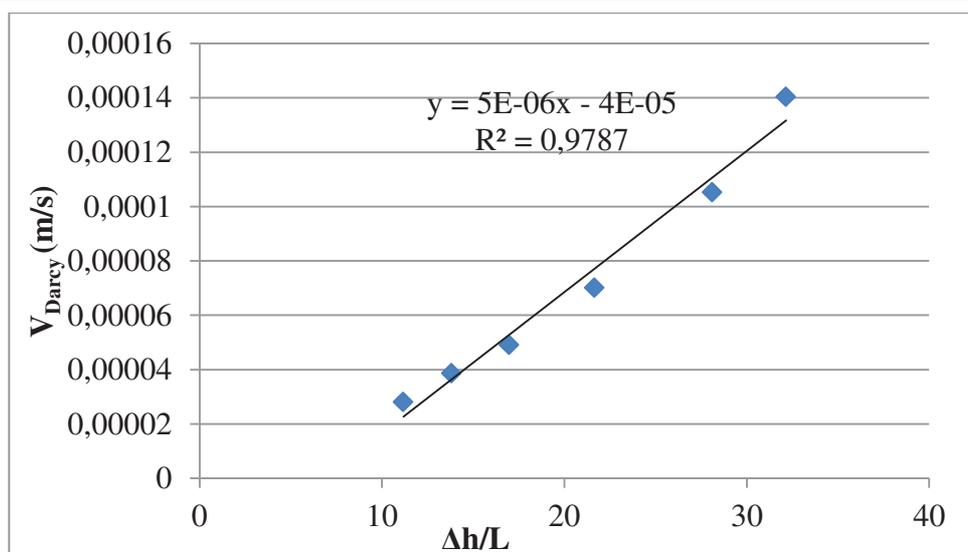


Figure 5.2 : variation de la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i à travers le mélange 20% argile et 80% sable

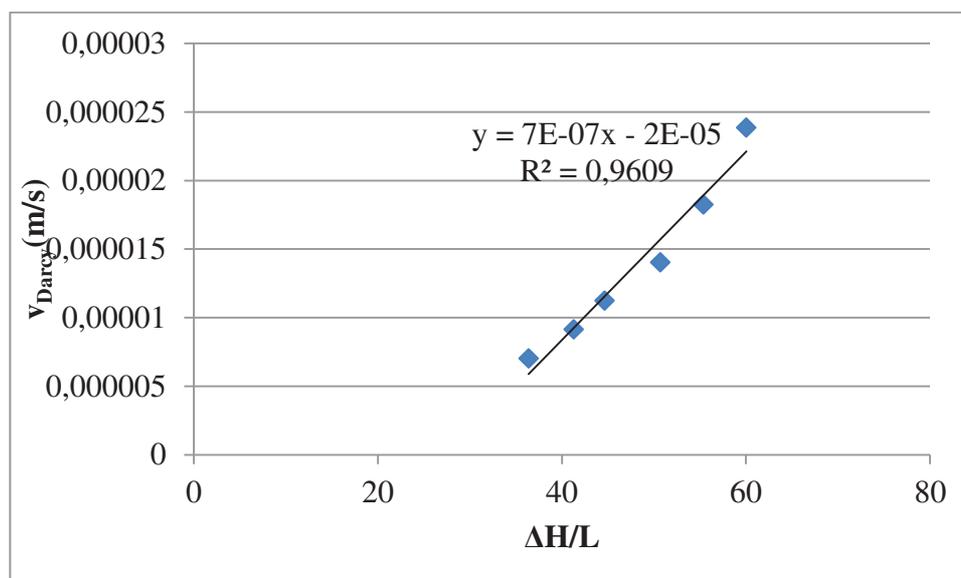


Figure 5.3 : variation de la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i à travers le mélange 30% argile et 70% sable

Tableau 5.1 : Evolution de la perméabilité en fonction du pourcentage argile-sable

Pourcentage argile-sable	Perméabilité hydraulique K (m/s)	Perméabilité intrinsèque k (m ²)
10% - 90%	2×10^{-4}	2×10^{-11}
20% - 80%	5×10^{-6}	5×10^{-13}
30% - 70%	7×10^{-7}	7×10^{-14}

5.1.3. Densité apparente du mélange argile-sable

La densité apparente est donnée par la masse du solide divisée par le volume occupé.

$$\rho_{apparente} = \frac{Masse_{solide}}{Volume_{solide}}$$

Pour le mélange 20% argile et 80% sable, la masse du solide utilisé est de 550g, le diamètre de la colonne est 5,5cm et la longueur de la colonne remplie est de 17cm ce qui nous donne une densité apparente de 1361,7kg/m³, ce résultat va nous servir pour la modélisation. La porosité totale est donnée par la formule suivante :

$$Porosité_{totale} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{solide}}$$

La porosité totale est égale à 0,55.

5.2. Essais de traçage

5.2.1 Etude des courbes de sortie par la méthode des moments temporels

Effet du pourcentage argile-sable sur l'écoulement

Les essais de traçage ont été réalisés sur différents pourcentages d'argile-sable dans le but de caractériser la courbe de sortie. Cette courbe représente l'évolution de la concentration du soluté qui sort de la colonne en fonction du temps. Un volume constant du traceur (1200 mL) a été injecté à chaque fois pour pouvoir faire une comparaison entre les courbes de sortie et pour avoir une référence pour le soluté réactif (colorant). Sur la figure 5.4, afin de rendre adimensionnelles les courbes, nous avons divisé le temps par le temps de séjour moyen noté τ et la concentration par la concentration maximale c_{max} . Nous remarquons que la concentration augmente rapidement jusqu'à atteindre le maximum, elle reste stable pendant un intervalle de temps puis elle descend. Les paramètres hydrodynamiques ont été estimés en utilisant la méthode des moments temporels. Ces paramètres sont résumés dans le tableau 5.2. Les courbes coïncident bien au niveau du plateau, mais pour la montée et la descente, nous remarquons une divergence entre les tracés et surtout pour les pourcentages 20% et 30% en argile. Pour le sable seul et le mélange avec 10% d'argile, les courbes coïncident bien au niveau de la montée car le milieu poreux possède des caractéristiques granulométriques proches alors que pour les autres pourcentages 20% et 30% d'argile les courbes sont décalées vers la gauche car le temps de séjour moyen (τ) est plus élevé ce qui rend le rapport t/τ plus petit, nous assistons alors à une arrivée du front plus vite que le sable seul. Au niveau de la descente les courbes sont bien décalées selon la part de l'argile dans le mélange. Ce décalage

est logique car si nous augmentons le pourcentage de l'argile, la porosité cinématique (n_c) diminue et cela se répercute sur la vitesse moyenne de la désorption. Ces résultats sont en plein accord avec le diagramme de ECKIS cité par Castany et *al.*, (1974) représentant l'évolution de la porosité cinématique et totale en % en fonction de la taille des grains (diamètre moyen en mm).

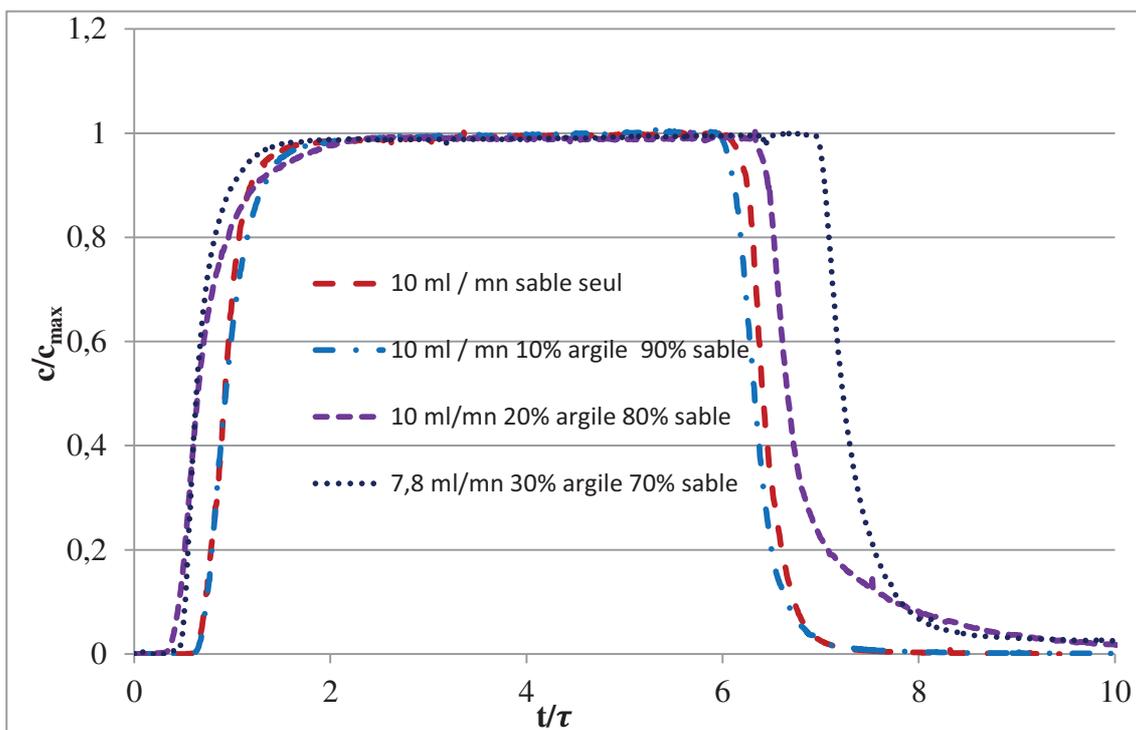


Figure 5.4 : Courbes de sortie du traceur (Fluorescéine) pour différents pourcentages en argile : 0%, 10%, 20% et 30%

Effet de la vitesse d'écoulement sur les courbes de sortie du traceur

Les courbes adimensionnelles, représentant l'évolution du traceur en fonction du temps, sont confondues sauf quelques aberrations dues aux erreurs expérimentales. Les erreurs expérimentales peuvent être dues au remplissage, à la lecture (intensité d'éclairage) et s'amplifient par la méthode des moments temporels. En effet l'intégration de la surface sous la courbe est toujours approximative car nous avons utilisé la méthode des trapèzes qui engendre des erreurs systématiques (sous ou surévaluation) surtout aux niveaux des extrémités de la courbe. La porosité cinématique est la même pour toutes les manipulations de différents débits ce qui rend les courbes collent bien les unes sur les autres.

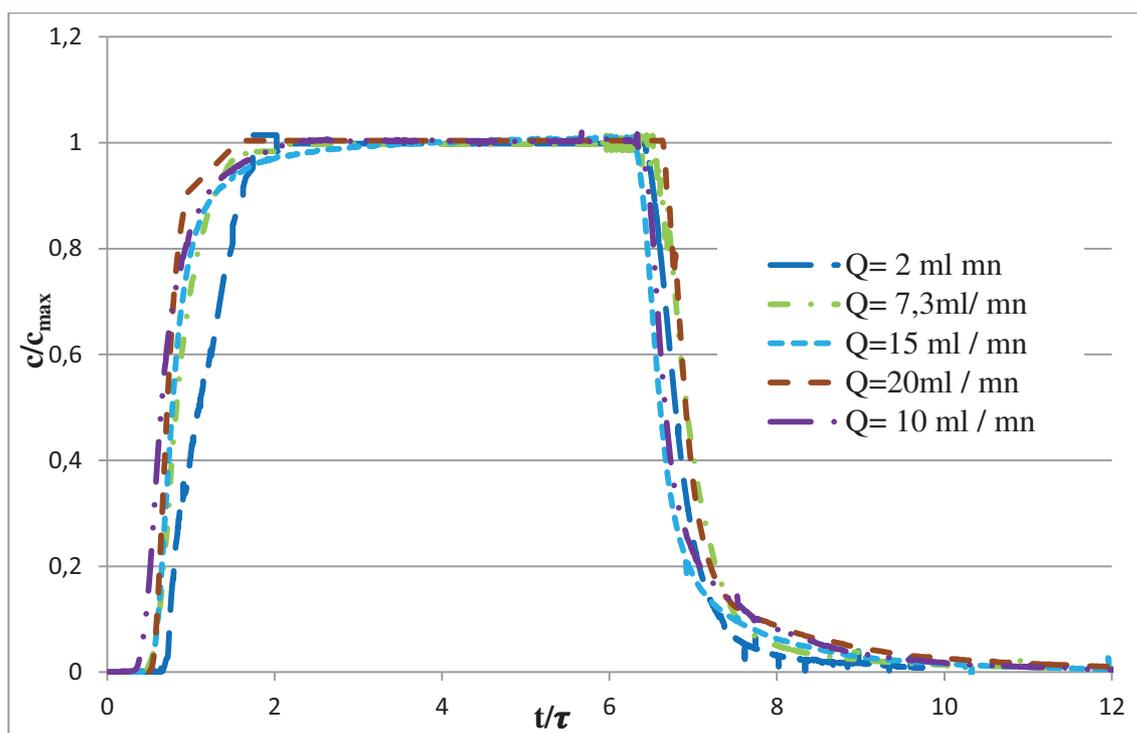


Figure 5.5 : Courbes de sortie du traceur pour le même pourcentage en argile (20%) à débits différents.

Dans le tableau 5.2 nous résumons toutes les données trouvées par la méthode des moments temporels : le moment d'ordre zéro permet de déterminer la masse injectée, les moments normalisés m_1 et m_2 servent à déterminer respectivement la vitesse moyenne des pores v_m et la dispersivité longitudinale α_L du mélange argile plus sable. A partir de la vitesse moyenne et la vitesse de Darcy nous pouvons déterminer la porosité cinématique du mélange. D'après les valeurs du tableau nous pouvons constater que la porosité cinématique du mélange argile plus sable est inférieure à celle du sable et ceci est dû à la faible porosité cinématique des argiles par rapport à la porosité cinématique du sable. Dans le cas du 10% d'argile nous remarquons une légère augmentation de n_c du mélange par rapport à celle équivalente. Cette augmentation peut être due à la sensibilité de ce paramètre et à la distribution des longueurs des phases sableuse, du mélange ou à un pourcentage critique en argile (peut-être à 15%) et du vide (chambre à vide). Le temps de séjour moyen τ calculé par la méthode des moments temporel est supérieur à celui lu directement sur le graphe et ceci peut être dû à la double porosité des argiles. Cette double porosité suppose l'existence de pores libres ou mobiles qui facilitent l'arrivée du front un peu tôt lors de l'adsorption et des pores immobiles qui conduisent le liquide par diffusion et dont leur action se manifeste surtout par la trainée de la courbe de sortie au moment de la désorption. La dispersivité est très grande sauf pour le sable seul où elle est faible de l'ordre de 0.02.

Tableau 5.2 : Paramètres hydrodynamiques du transport non réactif

Essais	Débit (ml/mn)	Vitesse de Darcy	Plage de mesure (s)*	M ₀	m ₁	m ₂	τ	V _m (m/s)	n _c équivalen t	n _c mélange	α_L équivalent
Sable moyen	10	1,39×10 ⁻⁴	700-9000	65404,63	4926,84	28831882,2	1326,84	2,93×10 ⁻⁴	0,47	0,42	0,02
Mélange 10% A 90% S	10	1,39×10 ⁻⁴	700-9000	64696,46	4940,06	28888586,7	1340,06	2,91×10 ⁻⁴	0,48	0,52	0,01
Mélange 20% argile 80% sable	2	0,02×10 ⁻⁴	1740-45600	315732,12	24549,21	712560218	6087,81	0,64×10 ⁻⁴	0,42	0,28	0,10
	7,3	1,02×10 ⁻⁴	700-12600	100410,65	6553,50	50447863	1622,10	2,40×10 ⁻⁴	0,42	0,27	0,09
	10	1,40×10 ⁻⁴	200-10000	69374,48	4839,83	29183302	1239,83	3,14×10 ⁻⁴	0,44	0,34	0,10
	15	2,09×10 ⁻⁴	380-5900	44707,85	3258,21	13013255	858,21	4,50×10 ⁻⁴	0,46	0,40	0,09
	20	2,70×10 ⁻⁴	90-4700	38073,91	2390,87	7160385	590,87	6,60×10 ⁻⁴	0,42	0,27	0,07
Mélange 30% A 70% S	7,8	1,09×10 ⁻⁴	420-11500	86436,24	6034,42	42758625	1419,22	2,70×10 ⁻⁴	0,39	0,18	0,09

A : argile ; S : sable ; * plage utilisée uniquement pour le calcul de α_L

5.2.2. Modélisation numérique des courbes de sortie du traceur

Dans cette partie, nous allons poursuivre l'interprétation des essais de traçage menés sur les colonnes de laboratoire avec les différents remplissages : (1) sable seul, ((2) sable et mélange sable/argile à différents pourcentages de masse de l'argile (10%, 20%, 30%). L'objectif est de déterminer par calage les paramètres hydrodynamiques des mélanges sable/argile, du sable ainsi que de la chambre « sortie » de la colonne dans les conditions expérimentales données.

Les calages ont été effectués par approche directe en utilisant le modèle numérique 1D de convection-dispersion (cf. chapitre 2.6) pour un grand nombre de simulation de type « Monte Carlo » : entre 60 et 143 couples de deux paramètres à déterminer chaque fois, dans une plage de valeurs numériques prédéfinie, ont été utilisés. Dans chaque simulation, en comparant les concentrations du traceur enregistrées en fonction du temps à la sortie de la colonne (longueur parcourue $x=0.39$ m) avec celles calculées, une fonction objectif F définie comme somme des écarts quadratiques a été calculée. Ensuite, le couple de paramètres optimal a été déterminé pour la plus petite valeur de F .

Les domaines à modéliser sont de deux types (Figure 5.6) : (1) un milieu comportant 36 cm de sable et 3 cm de fluide libre (« chambre sortie »), (2) un milieu comportant 5 cm de sable, 11 cm de mélange sable/argile (10%, 20% ou 30% de la masse totale en argile), 20 cm de sable et 3 cm de fluide libre (« chambre sortie »).

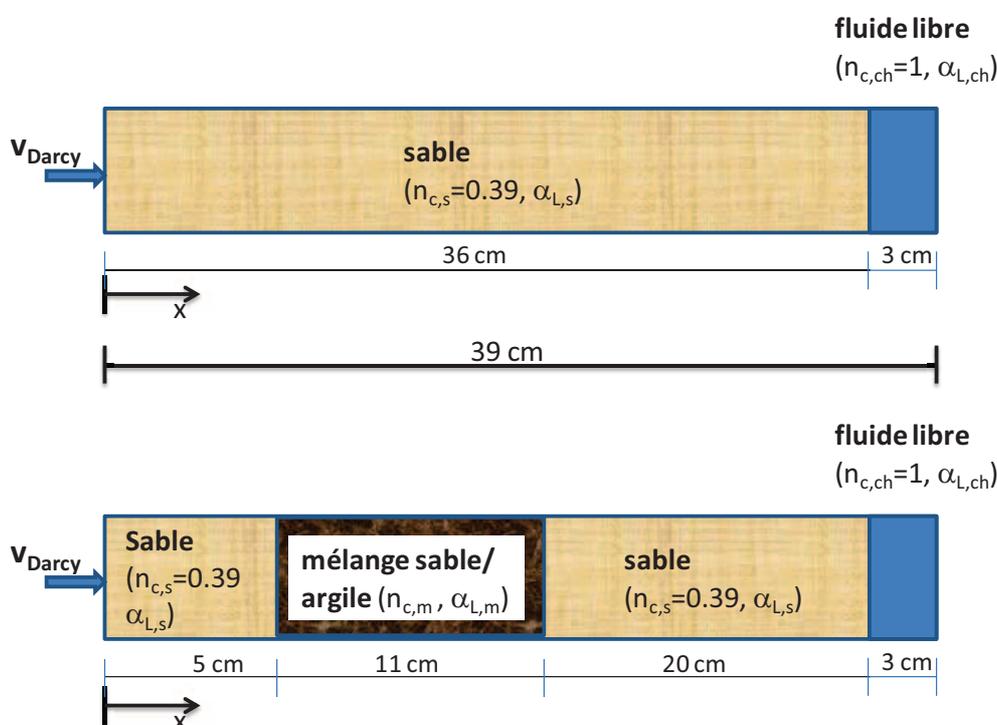


Figure 5.6 : Domaines physiques modélisés

Le domaine discrétisé en différences finies (à maillage régulier) comportait 500 mailles à 0.001 m de longueur. Le choix d'une longueur supérieure à celle du domaine réel physique a été motivé par la nécessité de pouvoir exclure l'influence éventuelle de la condition aux limites aval du modèle numérique sur les concentrations calculées au niveau de la maille de sortie de la colonne ($x=0,39$ m). La condition aux limites amont du modèle numérique est de type de Dirichlet, avec des concentrations imposées en fonction du temps. Dans toutes les simulations, les conditions expérimentales des différents essais de traçage, à savoir la durée d'injection du traceur à l'amont hydraulique (à une concentration maximale de 9 mg/L) et vitesse de Darcy, ont été adoptées.

Notre démarche de calage s'est basée sur un travail par étapes :

- (1) A partir de l'étude de la configuration de l'essai de traçage « sable seul », nous avons quantifiés la dispersivité longitudinale équivalente de la chambre « sortie » ($\alpha_{L,ch}$) ainsi que la dispersivité longitudinale du sable ($\alpha_{L,s}$), tout en imposant les porosités cinématiques de la chambre ($n_{c,ch}=1$) et du sable ($n_c=0.39$)
- (2) La quantification des paramètres hydrodynamiques du mélange (à différents pourcentages de masse d'argiles), à savoir la porosité cinématique ($n_{c,m}$) et la dispersivité longitudinale ($\alpha_{L,m}$), a été effectué en utilisant des paramètres calibrés lors de l'étape 1 ($\alpha_{L,ch}$, $\alpha_{L,s}$) et en imposant les porosités cinématiques de la chambre ($n_{c,ch}=1$) et du sable ($n_c=0.39$).

Les courbes de sortie observées et calculées avec les paramètres hydrodynamiques déterminés pour les différents essais de traçage à un débit d'eau de l'ordre de 10 mL/min sont illustrées dans les figures 5.8, 5.9, 5.10 et 5.11. L'ensemble des paramètres hydrodynamiques ainsi que ceux obtenus par calage sont résumés dans le tableau 5.3. Les figures 5.12, 5.13, 5.14 et 5.15 montrent les fonctions objectifs obtenues pour les quatre essais de traçage modélisés. Le tracé des fonctions objectifs F a été obtenu par « krigeage » à partir de

- 60 couples de paramètres étudiés ($0,001 \text{ m} < \alpha_{L,s} < 0,1 \text{ m}$; $0,001 \text{ m} < \alpha_{L,ch} < 0,1 \text{ m}$) (Figure 4.11)
- 141 couples de paramètres étudiés ($0,38 < n_{c,m} < 0,52$; $0,001 \text{ m} < \alpha_{L,m} < 0,1 \text{ m}$) (Figure 5.12)
- 66 couples de paramètres étudiés ($0,01 < n_{c,m} < 0,15$; $0,001 \text{ m} < \alpha_{L,m} < 0,1 \text{ m}$) (Figure 5.13)

- 78 couples de paramètres étudiés ($0.01 < n_{c,m} < 0.15$; $0.001 \text{ m} < \alpha_{L,m} < 0.1 \text{ m}$ (Figure 5.14)

Tableau 5.3 : Paramètres hydrodynamiques utilisés et obtenus par calage

	Porosité cinématique	Fonction objectif F	Nombre de données	Dispersivité longitudinale	Fonction objectif F	Nombre de données
	[-]	[(mg/L) ²]	[-]	[m]	[(mg/L) ²]	[-]
Chambre « sortie »	1	-	-	0,01	83,01	1240
Sable	0,39	-	-	0,005	83,01	1240
Mélange sable/argile 10%	0,48	12,55	1544	0,01	12,51	1544
Mélange sable/argile 20%	0,03	547,64	1793	0,06	547,64	1793
Mélange sable/argile 30%	0,02	542,48	2206	0,001	542,48	2206

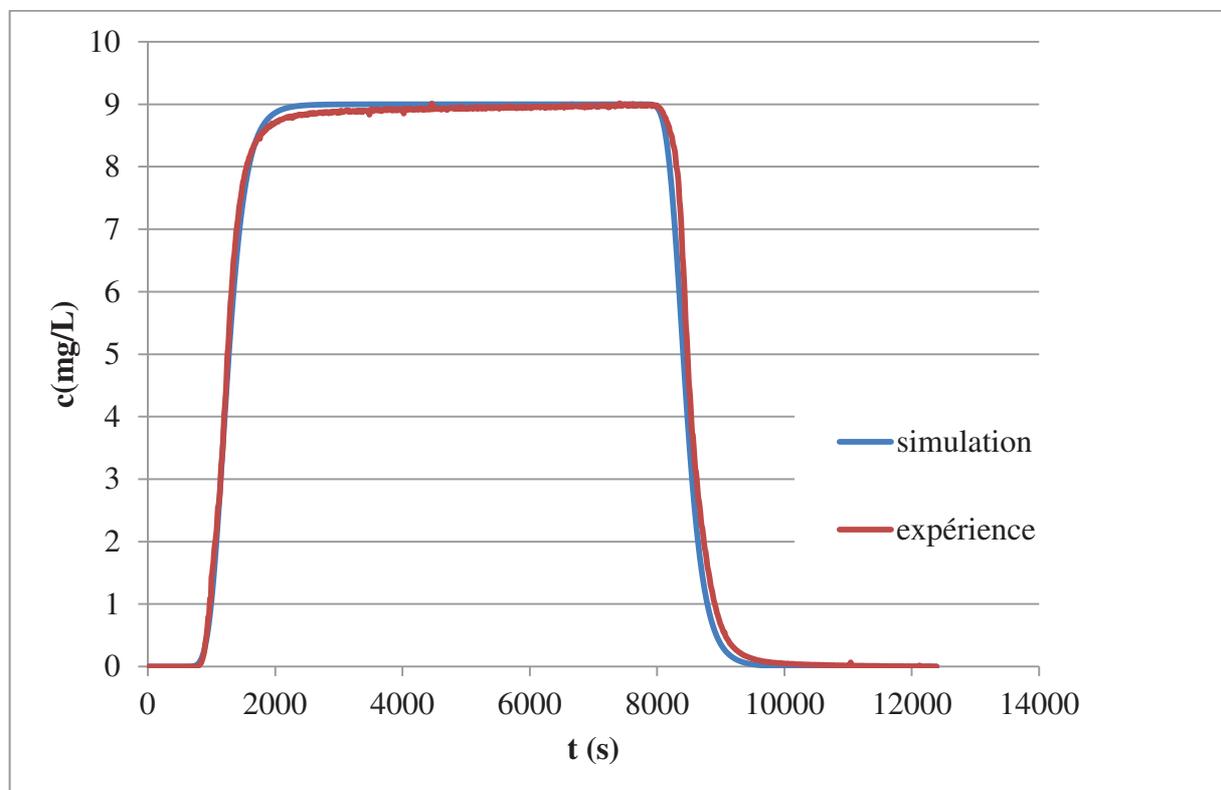


Figure 5.7: Essai de traçage « sable seul » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($\alpha_{L,ch}=0,01 \text{ m}$, $\alpha_{L,s}=0,005 \text{ m}$)

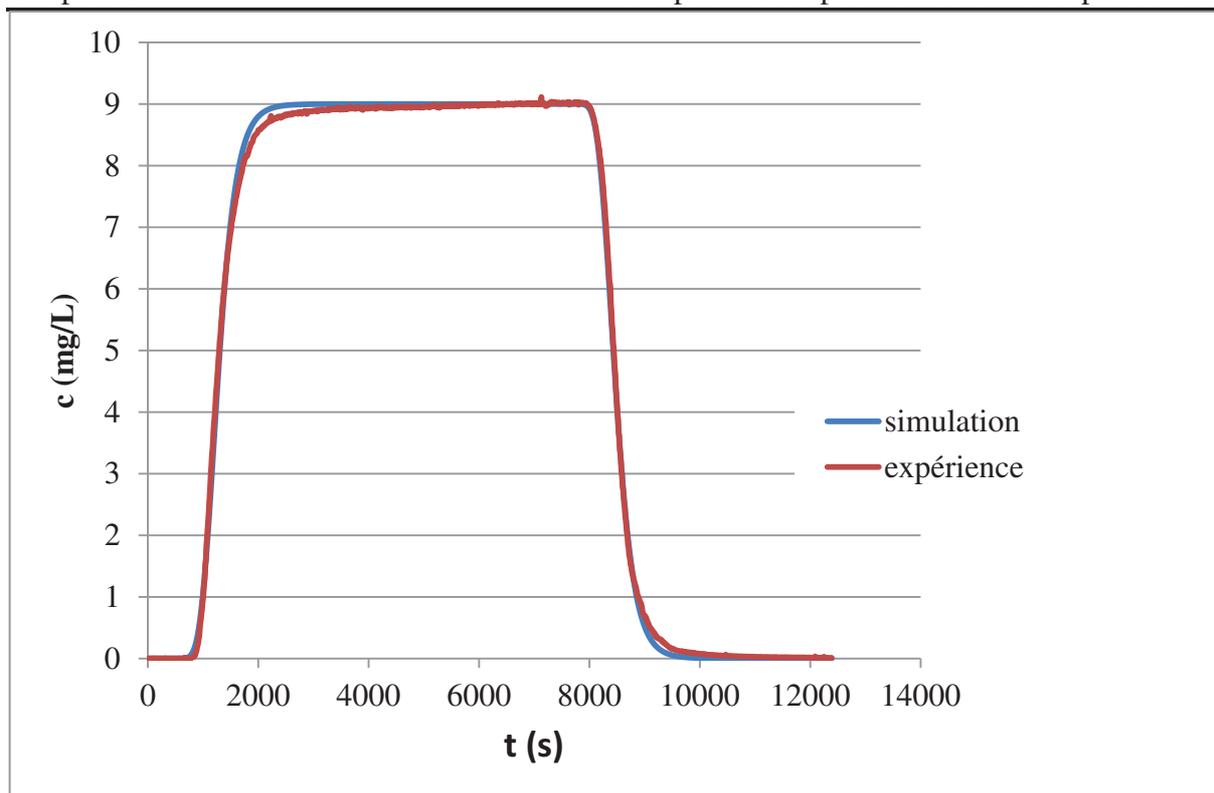


Figure 5.8 : Essai de traçage « mélange sable/argile à 10% » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($n_{c,m}=0,48$, $\alpha_{L,m}=0,01$ m)

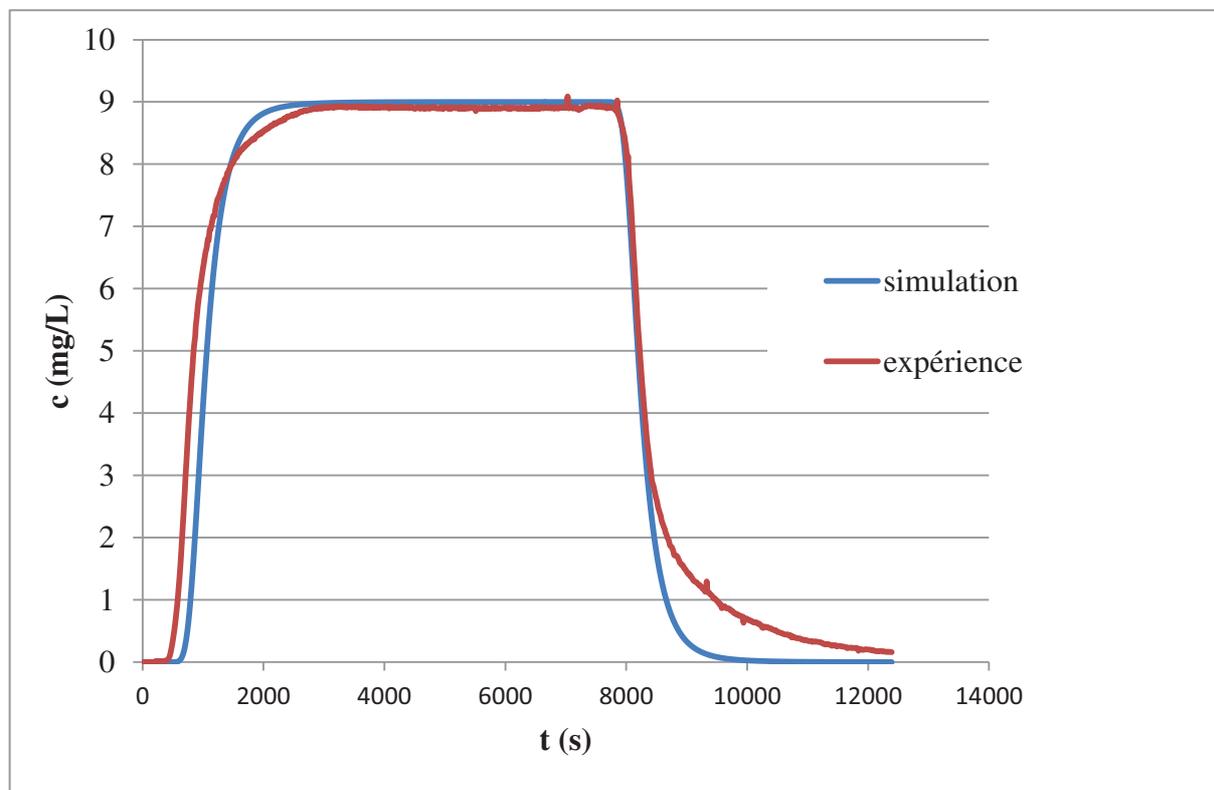


Figure 5.9 : Essai de traçage « mélange sable/argile à 20% » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($n_{c,m}=0,03$, $\alpha_{L,ch}=0,06$ m)

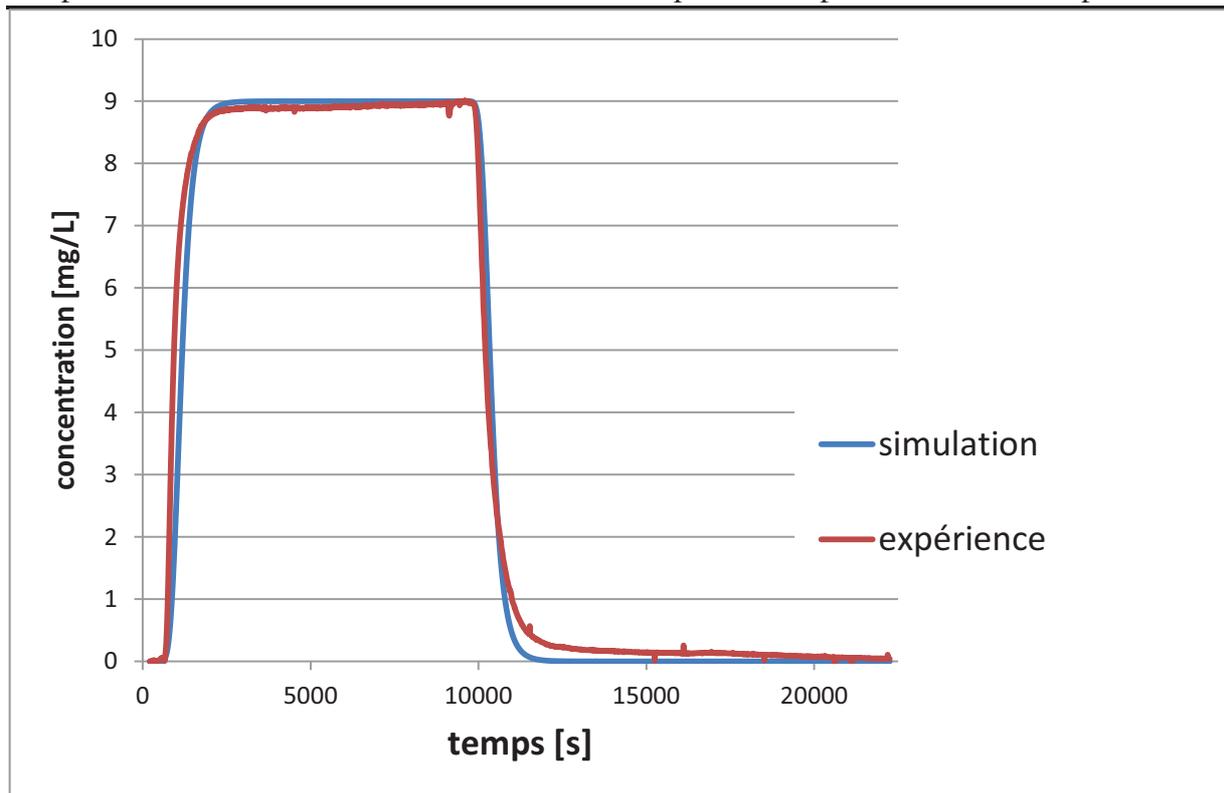


Figure 5.10 : Essai de traçage « mélange sable/argile à 30% » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($n_{c,m}=0,02$, $\alpha_{L,ch}=0,001$ m)

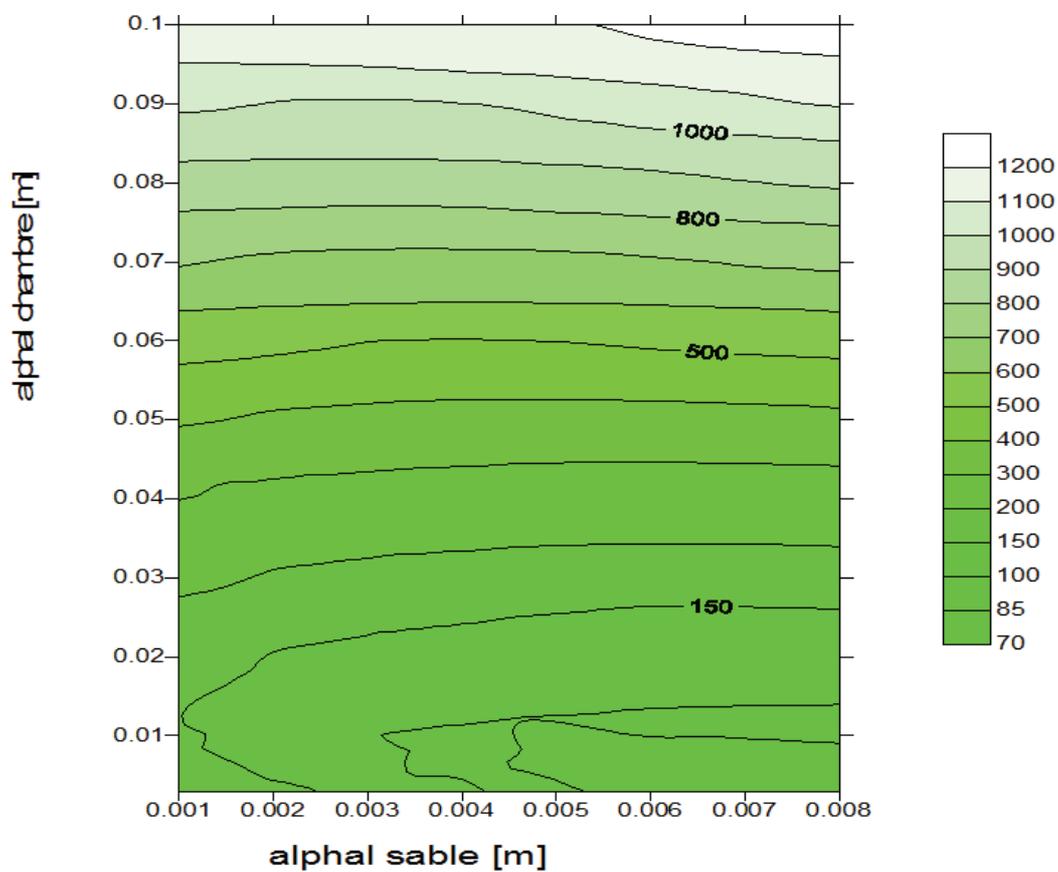


Figure 5.11 : Fonction objectif F quantifiée pour l'essai de traçage « sable seul »

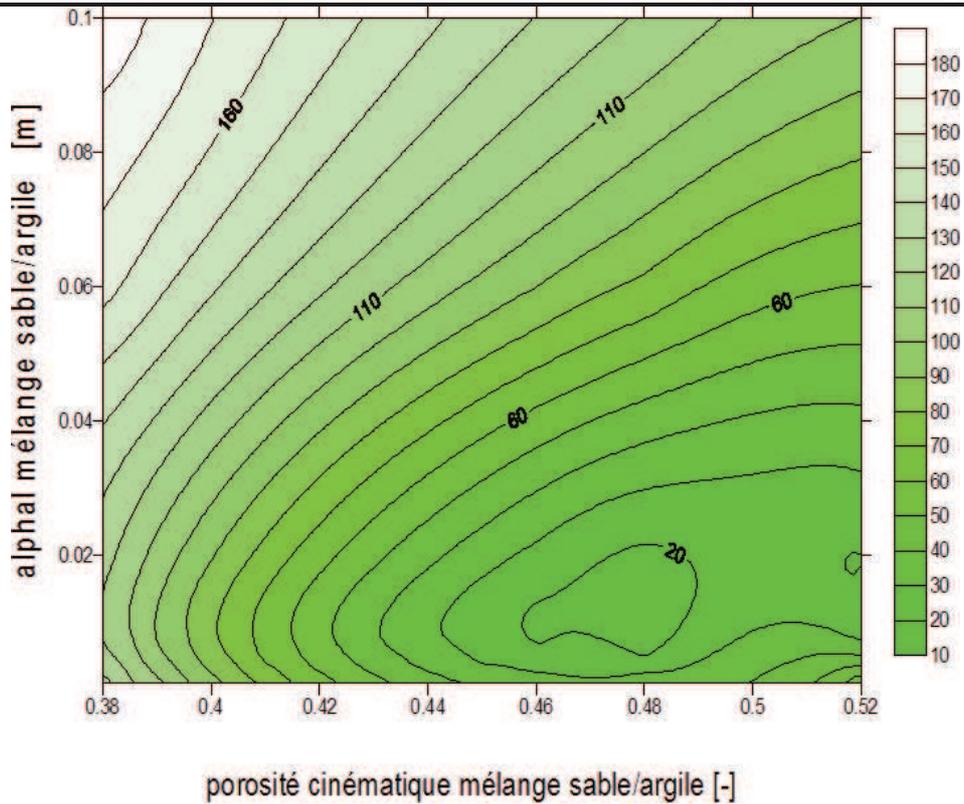


Figure 5.12 : Fonction objectif F quantifiée pour l'essai de traçage « mélange sable/argile à 10% »

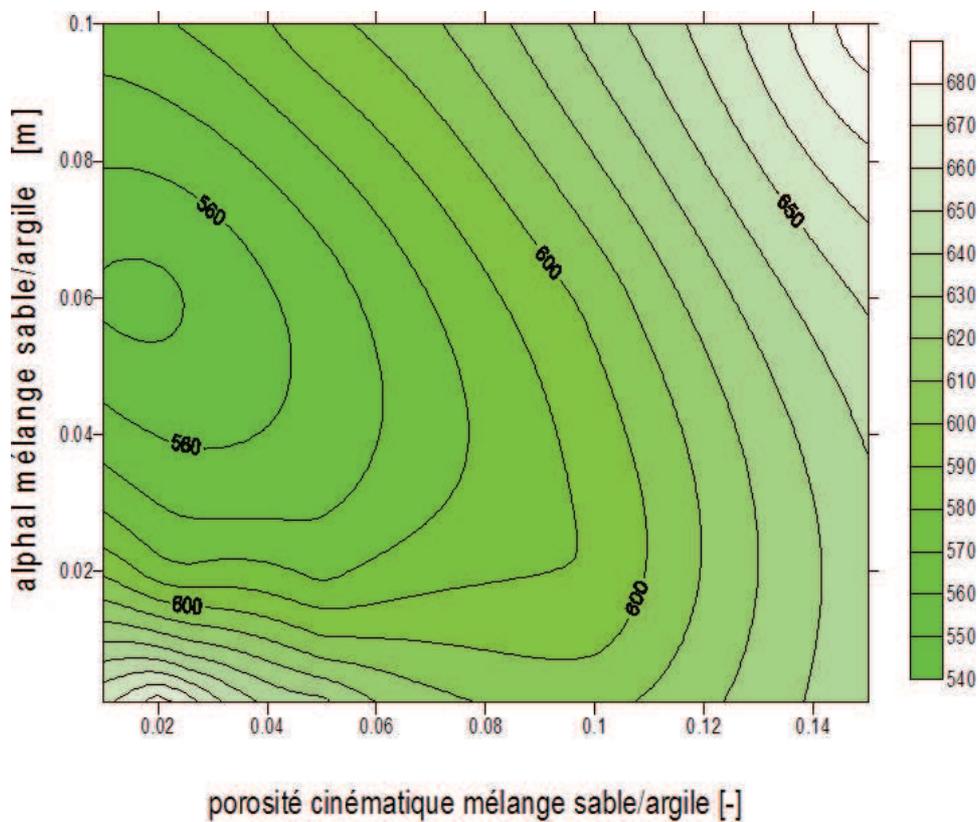


Figure 5.13 : Fonction objectif F quantifiée pour l'essai de traçage « mélange sable/argile à 20% »

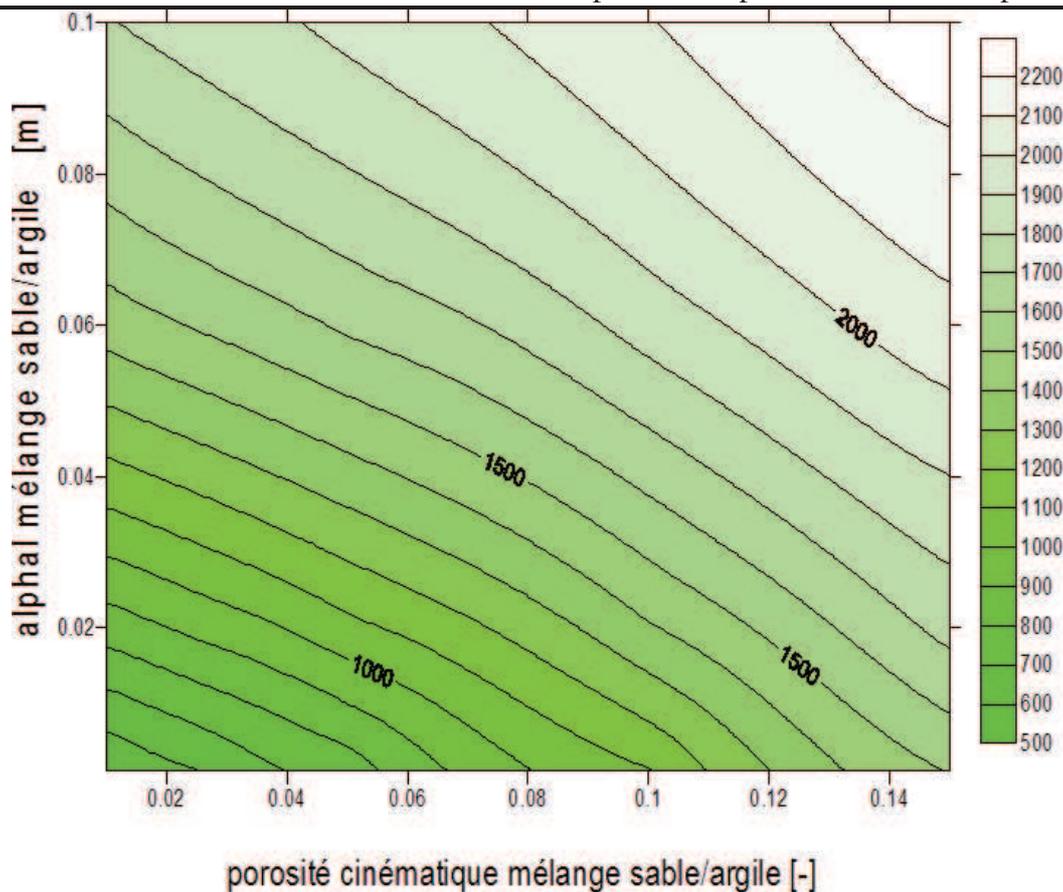


Figure 5.14 : Fonction objectif F quantifiée pour l'essai de traçage « mélange sable/argile à 30% »

5.2.3. Conclusion

L'étude du traceur représente un point déterminant dans ce travail, en effet le traceur est l'amorce nécessaire pour l'étude de l'adsorption du colorant par les argiles. A travers cette étude nous avons pu déterminer les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement de l'eau à travers la colonne de laboratoire. Nous avons procédé à une étude expérimentale afin d'optimiser la vitesse moyenne d'écoulement et le pourcentage toléré en argile pour le mélange sable-argile pour finir par la modélisation numérique. Cette étude comporte trois volets essentiels : un écoulement du traceur à travers la colonne de percolation pour voir si le sable participe ou non au phénomène d'adsorption, une variation de la porosité du milieu poreux à travers la variation du pourcentage d'argile dans le mélange et finalement nous jouons sur la variation du débit de l'écoulement. L'étude du sable seul a permis de déterminer la porosité cinématique et la dispersivité longitudinale α_L . Ensuite nous avons varié la composition du mélange en argile en essayant le 10%, le 20% et le 30%. Nous avons constaté que lorsque la part de l'argile dans le mélange augmente la porosité cinématique diminue. Cette diminution de la porosité se manifeste surtout au niveau de la descente des courbes de

sortie par une trainée vers la fin et une non symétrie des courbes de désorption. En effet, nous n'observons pas des courbes en S classique à l'envers mais des tracés allongés vers la fin. Ce phénomène se répercute aussi sur le temps de séjour moyen qui a tendance à s'allonger plus vers la désorption en décalant le front de sortie par rapport au front d'arrivée.

Dans la partie de modélisation du traceur nous avons suivi la même démarche expérimentale. Un modèle 1D de convection-dispersion a été utilisé pour caler les paramètres hydrodynamiques. Nous avons déterminé en premier lieu la dispersivité longitudinale à travers la configuration du sable seul de la « chambre de sortie » et du sable connaissant la porosité cinématique pour les deux milieux. En deuxième lieu, différents pourcentages du mélange argile-sable ont été testés pour déterminer la porosité cinématique et la dispersivité longitudinale. Les résultats de la modélisation ont montré que pour le mélange 10% en argile les paramètres (porosité cinématique et dispersivité longitudinale) sont très proches alors que pour les pourcentages de 20% et 30% en argiles les paramètres simulés sont très faibles par rapport à l'expérience. Les causes probables de cette divergence peuvent être dues aux erreurs expérimentales et à la complexité du milieu poreux qui comporte des particules de granulométrie différente.

5.3. Etude du transport réactif du colorant FB

5.3.1. Etude expérimentale

Effet du pourcentage d'argile

Différents pourcentages en argile ont été testés pour voir comment évolue la courbe de sortie du colorant par rapport au traceur.

Sable seul

Un essai de traçage a été réalisé sur le sable seul pour servir comme référence (figure 5.15). Nous remarquons que le sable est inerte et ne réagit pas avec la fluorescéine. De même le colorant se comporte comme le traceur pour le sable seul ce qui montre que le sable n'adsorbe pas le colorant. Le verre fritté aussi n'adsorbe pas le colorant et laisse passer toute la masse injectée. En effet les masses du traceur et du colorant injectées dans la colonne ont été récupérées en totalité à la sortie. Nous avons utilisé une concentration du traceur de 9 mg L^{-1} et une concentration du colorant de 50 mg L^{-1} . Le volume injecté est le même pour toutes les expériences et égal à 1,2 L c'est-à-dire la masse du traceur injectée à chaque fois est de 10,8 mg celle du colorant est de 60 mg.

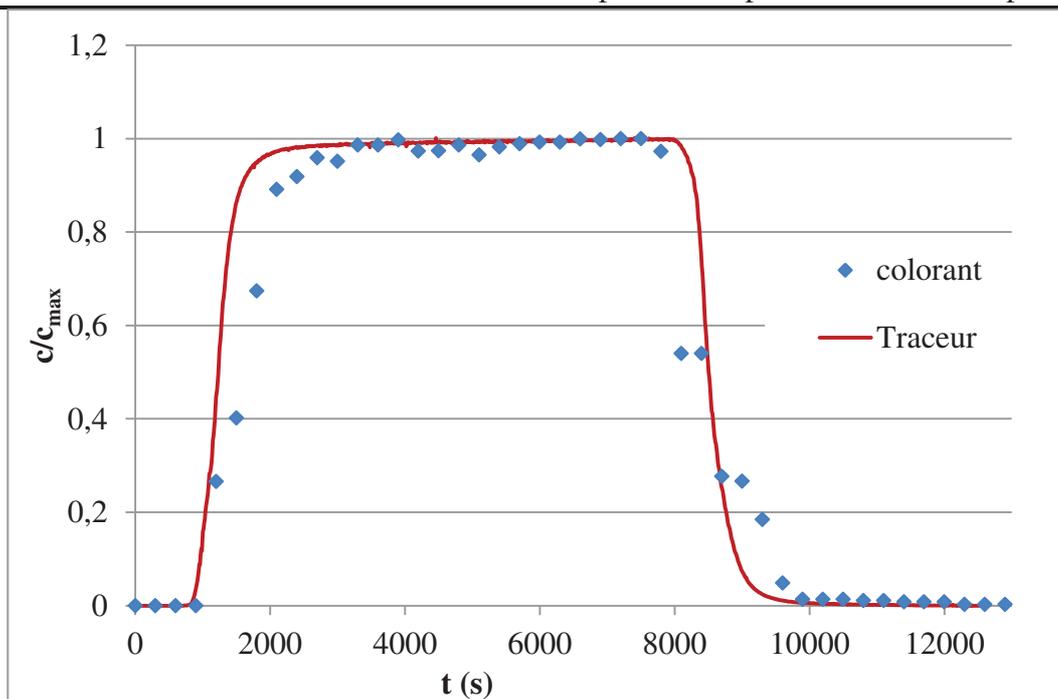


Figure 5.15 : Courbes de sortie du traceur et du colorant pour le sable seul.

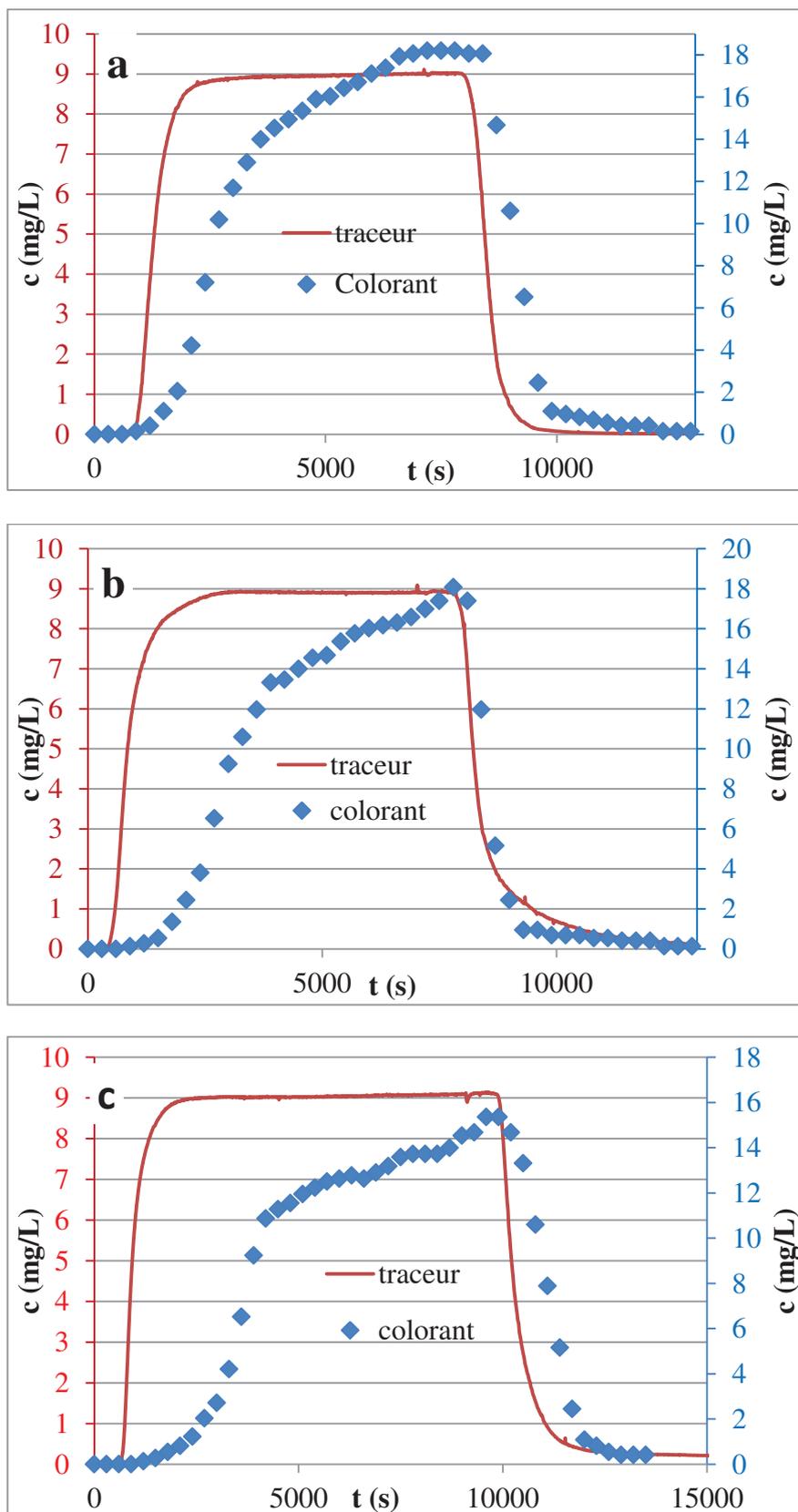
Mélange 10% , 20% et 30% en argile

Pour un pourcentage d'argile différent de zéro nous remarquons que le front de la courbe de sortie du colorant est retardé par rapport au traceur ce qui montre qu'il y a une réaction d'adsorption du FB par l'argile. En effet la réaction du colorant avec l'argile diminue la vitesse moyenne de déplacement du liquide pour arriver en retard. Le coefficient de retard a été évalué à partir du temps de séjour moyen des deux solutés (traceur et colorant) (Tableau 5.3). La figure 5.7 montre les courbes de sortie des différents pourcentages en argile.

Les courbes de sortie, rendues adimensionnelles, sont représentées sur la figure 5.8.

La figure 5.8 montre que si le pourcentage en argile augmente la masse du colorant qui sort de la colonne diminue c'est-à-dire que la masse retenue augmente. Cela est dû à l'augmentation des sites d'adsorption du polluant.

Dans le tableau 5.4 nous résumons le temps de séjour moyen pour les deux solutés, la masse injectée et récupérée, le coefficient de retard, la vitesse moyenne de déplacement des solutés, le moment M_0 et les moments normalisés m_1 et m_2



$$c_{\max} \text{ colorant} = 50 \text{ mg L}^{-1} ; c_{\max} \text{ traceur} = 9 \text{ mg L}^{-1}$$

Figure 5.16 : Courbes de sortie du traceur et du colorant superposées : **a** : 10% argile 90% sable, **b** : 20% argile 80% sable et **c** : 30% argile 70% sable

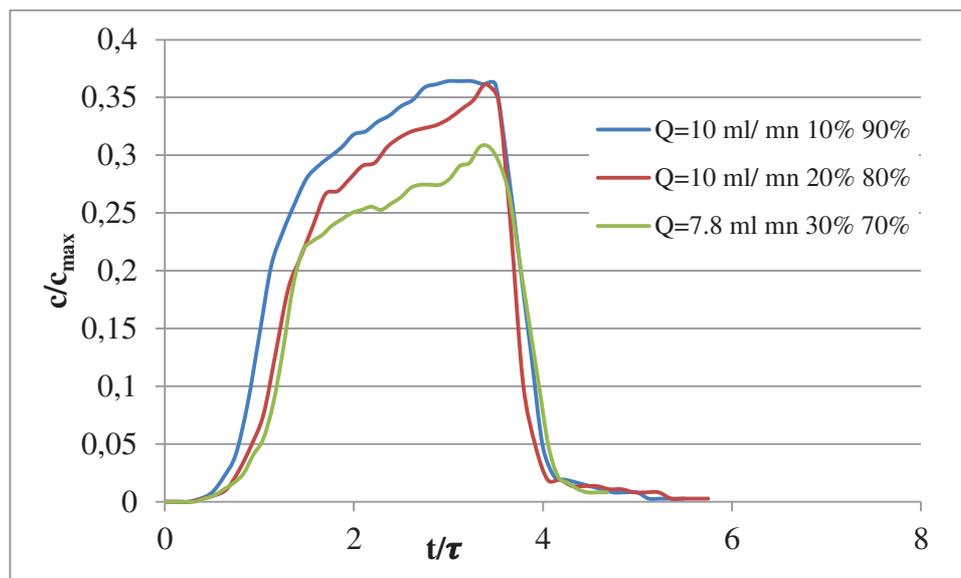


Figure 5.17 : Courbes de sortie adimensionnelles du colorant pour différents pourcentage en argile

Effet du débit d'injection

Après avoir étudié l'effet du pourcentage sur le phénomène d'adsorption nous essayons de montrer l'impact de la vitesse de déplacement de l'eau chargé par le soluté réactif (colorant). Les débits étudiés sont 2 ml/min, 7,3 ml min⁻¹, 10 ml min⁻¹, 15 ml min⁻¹ et 20 ml min⁻¹ (figures 5.18, seul les débits de 2, 10 et 20 ml min⁻¹ en été représentées). Nous remarquons que plus la vitesse de l'écoulement est forte plus la concentration qui reste dans le liquide est grande c'est-à-dire plus la vitesse est élevée plus la concentration adsorbée est faible. En effet la quantité fixée la plus importante est celle du débit le plus faible (2 ml min⁻¹) la quantité la plus faible fixée c'est celle du 20 ml min⁻¹ pour la même masse injectée (soit 1200 mL). Ceci peut être expliqué par le fait que plus la vitesse d'injection du soluté est faible plus les molécules du colorant aient le temps nécessaire pour se fixer sur le site actif de l'argile. Autrement dit plus la vitesse d'écoulement est faible plus on se rapproche du réacteur fermé. La figure 5.23 illustre les courbes de l'effet du débit adimensionnelles. Nous remarquons que ces courbes sont emboîtées les unes dans les autres montrant que le débit de l'écoulement influ sur le phénomène d'adsorption. Les quantités du FB retenues à différents pourcentage en argile et à différentes vitesses sont illustrées sur la figure 5.24

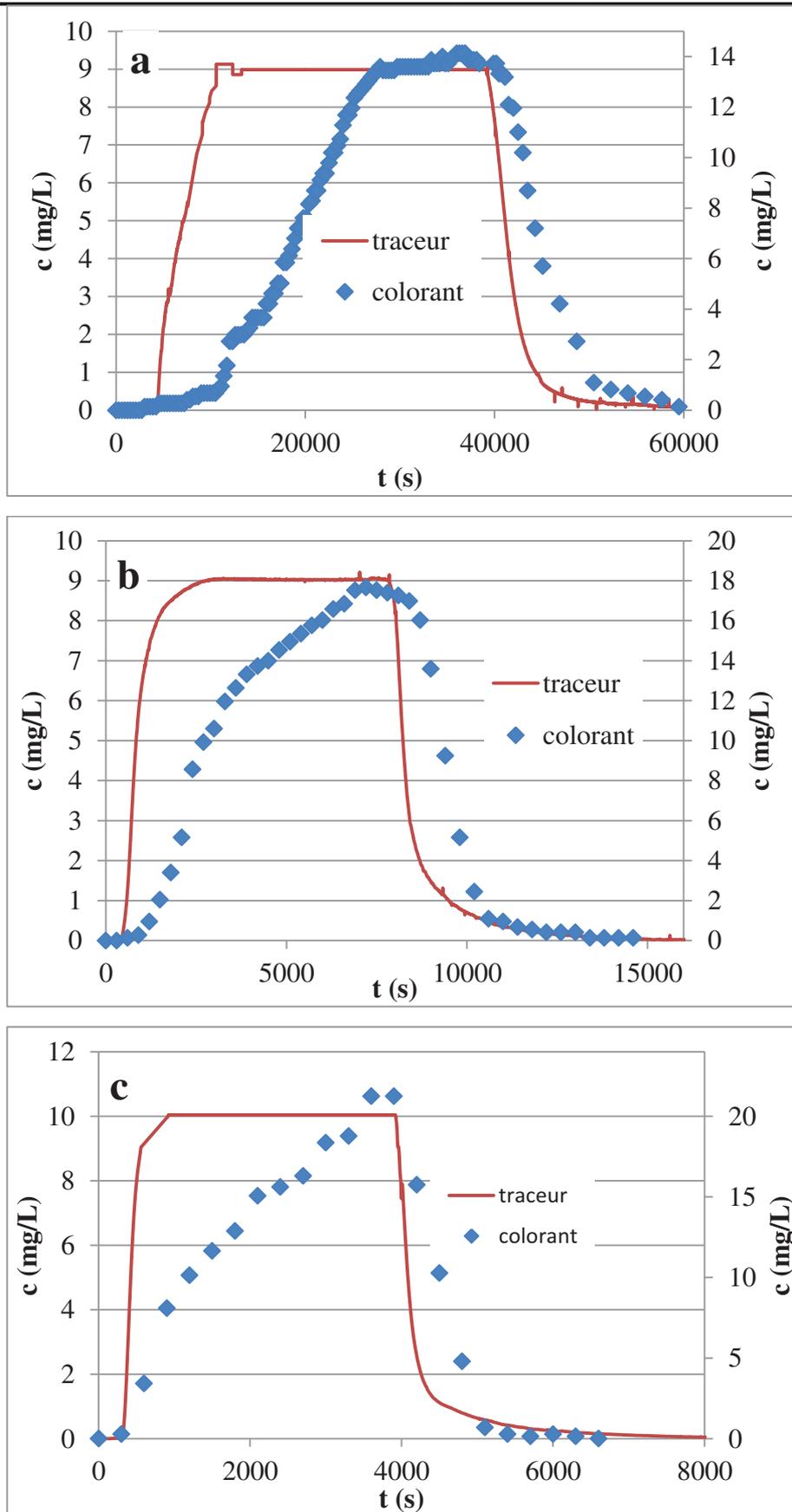


Figure 5.18 : Courbes de sortie du traceur et du colorant à différents débits : a : $Q = 2 \text{ ml min}^{-1}$, b : $Q = 10 \text{ ml min}^{-1}$ et c : $Q = 20 \text{ ml min}^{-1}$

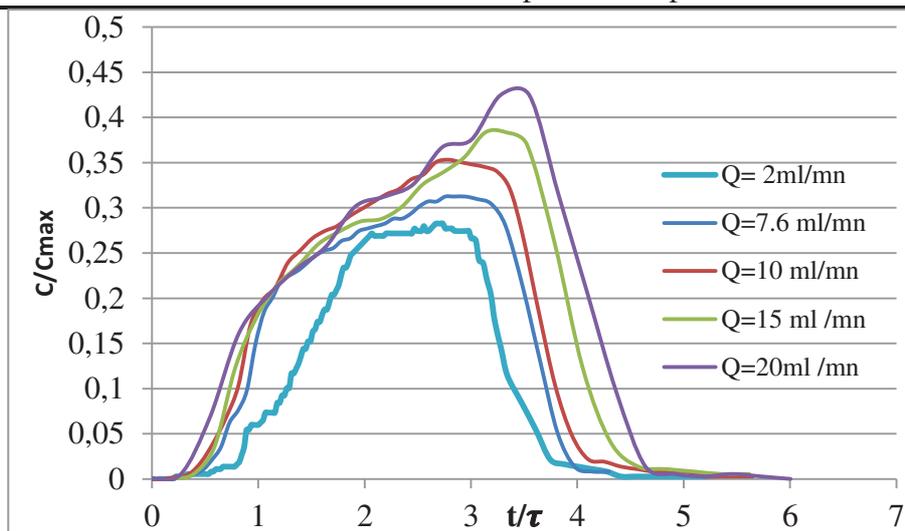


Figure 5.19 : Courbes de sortie à différents débits adimensionnelles

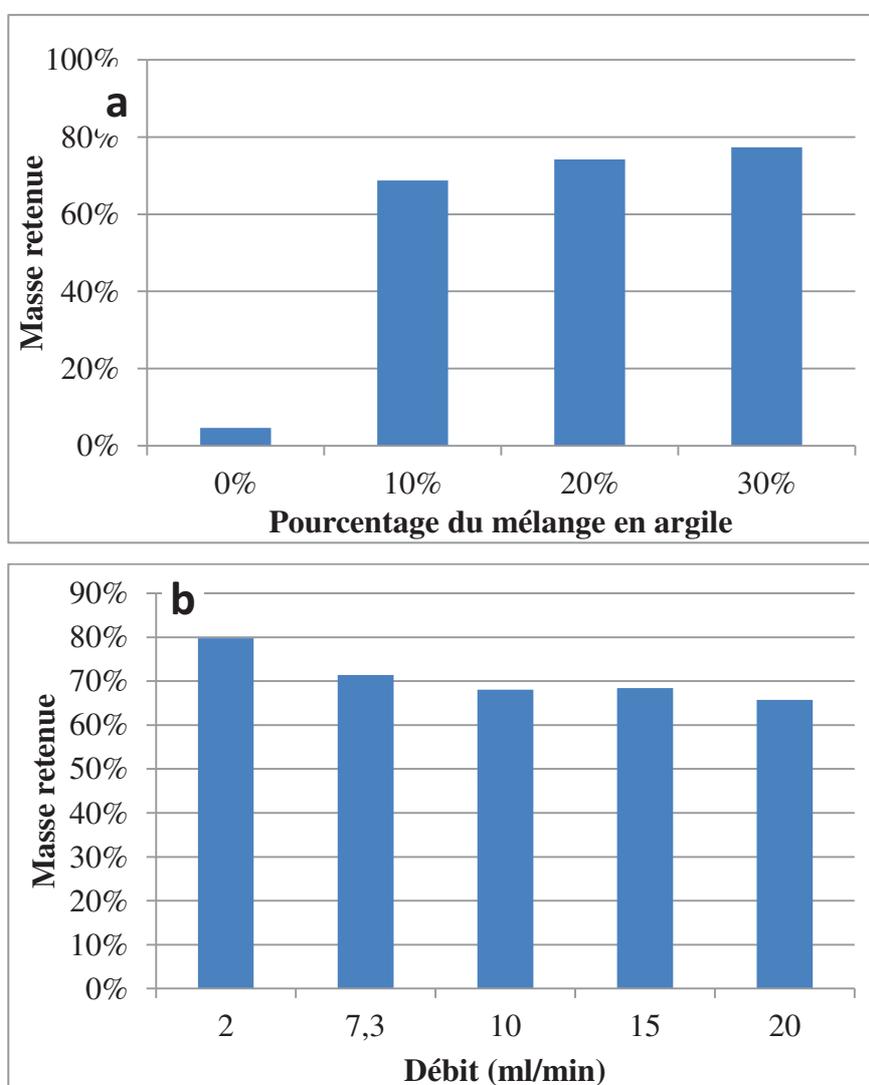


Figure 5.20 : Masse du FB retenue par le mélange : a : en fonction du % en argile, b : en fonction du débit d'écoulement

Tableau 5.4 : Paramètres hydrodynamiques du transport réactif

Essais	Débit (ml/mn)	Masse injecté (mg)	Masse récupérée (mg)	τ (s)	R	M_0	m_1	m_2	v_m (m/s)
Sable seul	10	60	57.19	1507,63	1,13	342456,52	5107,63	30553367	$2,6 \times 10^{-4}$
Mélange 10% argile 90% sable	10	60	18,8	2402,39	1,8	112520,38	6002,39	40262293	$1,62 \times 10^{-4}$
Mélange 20% argile 80% sable	2	60	12,14	13490,48	2,21	373057,06	31951,88	1111186656	$2,9 \times 10^{-5}$
	7,3	60	17,13	3698,50	2,28	140543,47	8629,90	83340237	$1,05 \times 10^{-4}$
	10	60	19,13	2584,30	2,08	114605,97	6184,30	43346290	$1,5 \times 10^{-4}$
	15	60	18,94	1530,96	2,8	75623,28	3930,96	17554793	$2,5 \times 10^{-4}$
	20	60	20,57	1098,93	1,85	61602,73	2898,93	9619192	$3,5 \times 10^{-4}$
Mélange 30% argile 70% sable	7,8	60	13,60	2883,98	2,03	104531,25	7499,18	61808662	$1,35 \times 10^{-4}$

5.3.2 Simulation numérique du transport réactif

Dans cette partie, nous présentons les premiers résultats obtenus avec le code numérique 1D développé (cf. chapitre 2.6) en simulant l'expérience du colorant dans la colonne de laboratoire remplie du mélange 90% sable/10 % argile. Le domaine modélisé est identique à celui adopté lors des simulations des essais de traçage (cf. chapitre 5.2.2). Les paramètres hydrodynamiques du sable, du mélange sable/argile ainsi que ceux de la chambre « sortie de la colonne » obtenus lors du calage de l'essai de traçage ont été utilisés comme données d'entrée du modèle numérique. Par ailleurs, les constantes de l'isotherme d'adsorption Langmuir obtenus à partir des expériences en batch ont été pris comme données connues du modèle ($b=0,066 \text{ L mg}^{-1}$; $q_m=4,54 \text{ mg g}^{-1}$). La masse volumique apparente du mélange sable/argile a été déterminé en laboratoire égale à $\rho_b=1400 \text{ kg m}^{-3}$.

Les seuls paramètres ajustés lors de la simulation ont été les taux d'adsorption/désorption réversible (α) et irréversible (k). Les calages ont été effectués par approche direct en utilisant le modèle numérique de transport avec prise en compte de sites d'adsorption réversible (S1) et irréversible (S2). 100 couples de paramètres (k , α) ont été utilisés, pour balayer une large plage de valeurs numériques. Dans chaque simulation, en comparant les concentrations du traceur enregistrées en fonction du temps à la sortie de la colonne (longueur parcourue $x=0.39 \text{ m}$) avec celles calculées, une fonction objectif F a été calculée (Figure 5.21).

La fonction objectif se trouve optimale pour le couple $\alpha = 0,00001$ et $k = 0,0008 \text{ s}^{-1}$.

Les valeurs de cette fonction objectif se trouvent définies par un plan de 5000 pour les couples étudiés dont $k \geq 0,004 \text{ s}^{-1}$.

La courbe de sortie calculée avec les paramètres réactifs optimisés est illustrée dans la figure 5.22. Comparée à l'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps à la sortie de la colonne, la masse de colorant sortie de la colonne est reproduite par le modèle. On peut également noter que le pic de concentration observé (correspondant à 28% de la concentration injectée à l'amont de la colonne ($C_{\max}= 50 \text{ mg/L}$) est globalement reproduit par le modèle. Néanmoins, le couple E ($k=0,0003 \text{ s}^{-1}$, $\alpha=0.00001 \text{ s}^{-1}$), caractérisé par une fonction objectif de 15% supérieure à celle du couple A ($F=901$), est très proche de la valeur maximale de la concentration du colorant. Notons également que les concentrations calculées au-delà de 10000 s ne sont pas égales à zéro ; la courbe de sortie calculée comporte une trainée de concentration qui est dû à la désorption réversible de la masse de colorant adsorbée sur les sites S1.

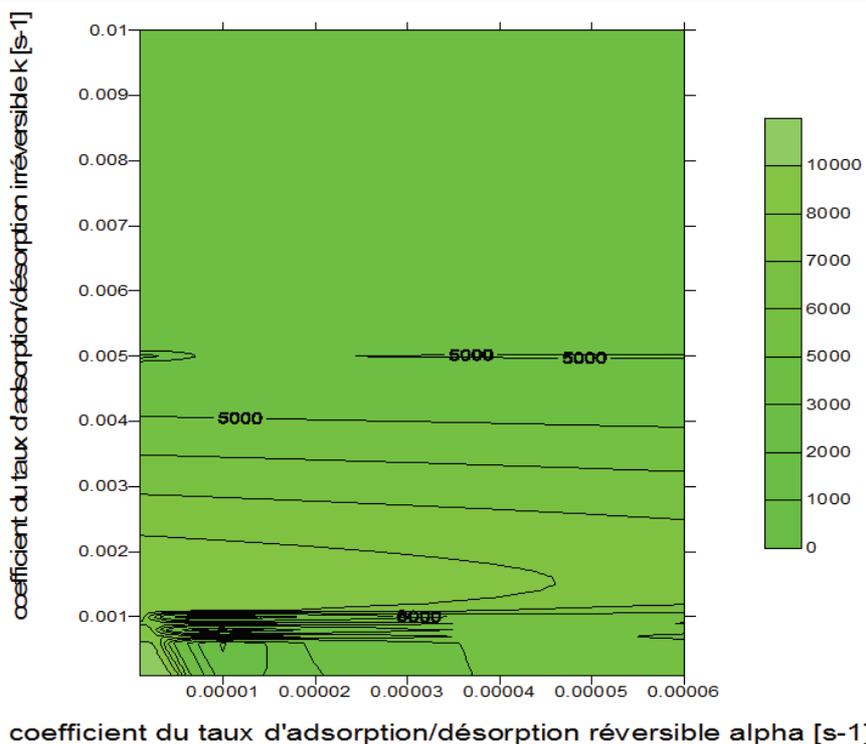


Figure 5.21 : Fonction objectif F quantifiée pour l’essai réactif en colonne de laboratoire comportant une zone de mélange 90% sable/ 10% argile. Notons que le couple optimal obtenu (pour F minimal), appelé couple A est égal à $k=0,0008 \text{ s}^{-1}$ et $\alpha=0,00001 \text{ s}^{-1}$.

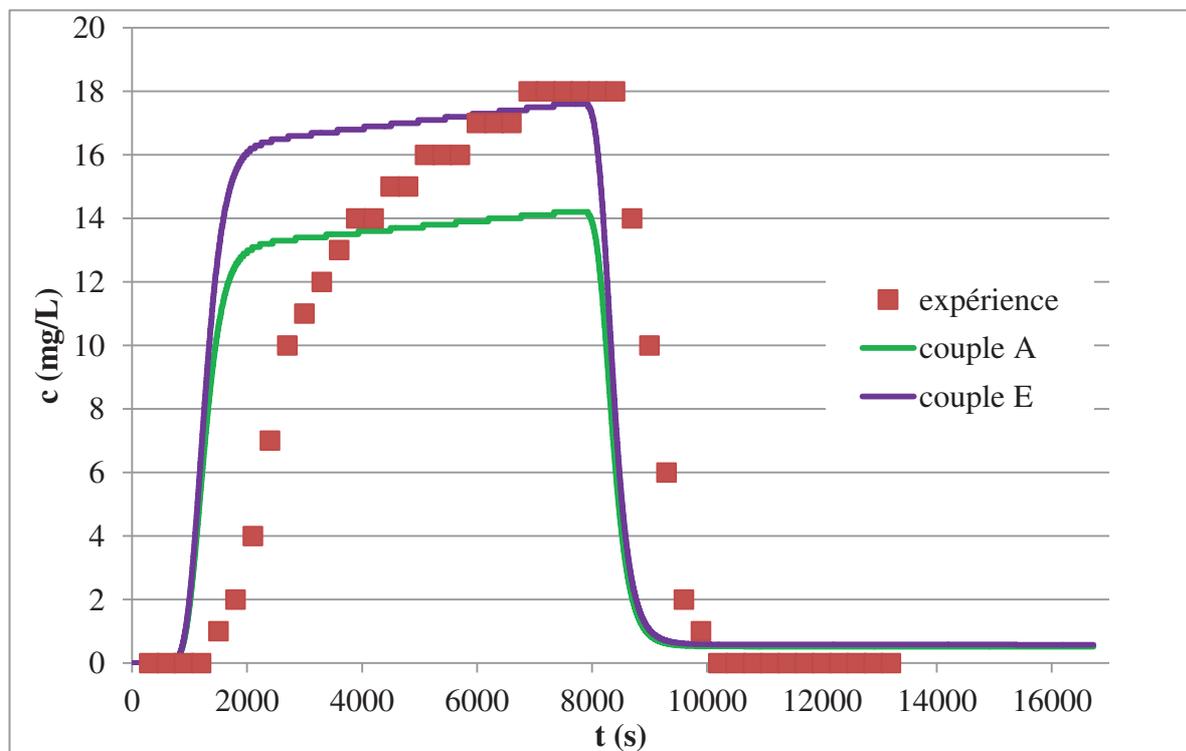


Figure 5.22 : Essai de transport réactif avec le mélange 90% sable/ 10 % argile: courbes de sortie observées et simulées en utilisant les paramètres calibrés ($\alpha=0,0001 \text{ s}^{-1}$, $k=0,0008 \text{ s}^{-1}$)

La distribution spatiale calculée de la concentration du colorant et de la masse adsorbée sur les sites S1 et S2, à $t=700$ s, est illustrée dans la figure 5.23.

Les travaux de simulation des autres essais de transport réactif menés en laboratoire se poursuivront afin de confirmer la validité/invalidité du modèle conceptuel utilisé et de pouvoir analyser l'influence à la fois de la vitesse d'écoulement et du pourcentage de l'argile sur les taux d'adsorption/désorption réversible et irréversible.

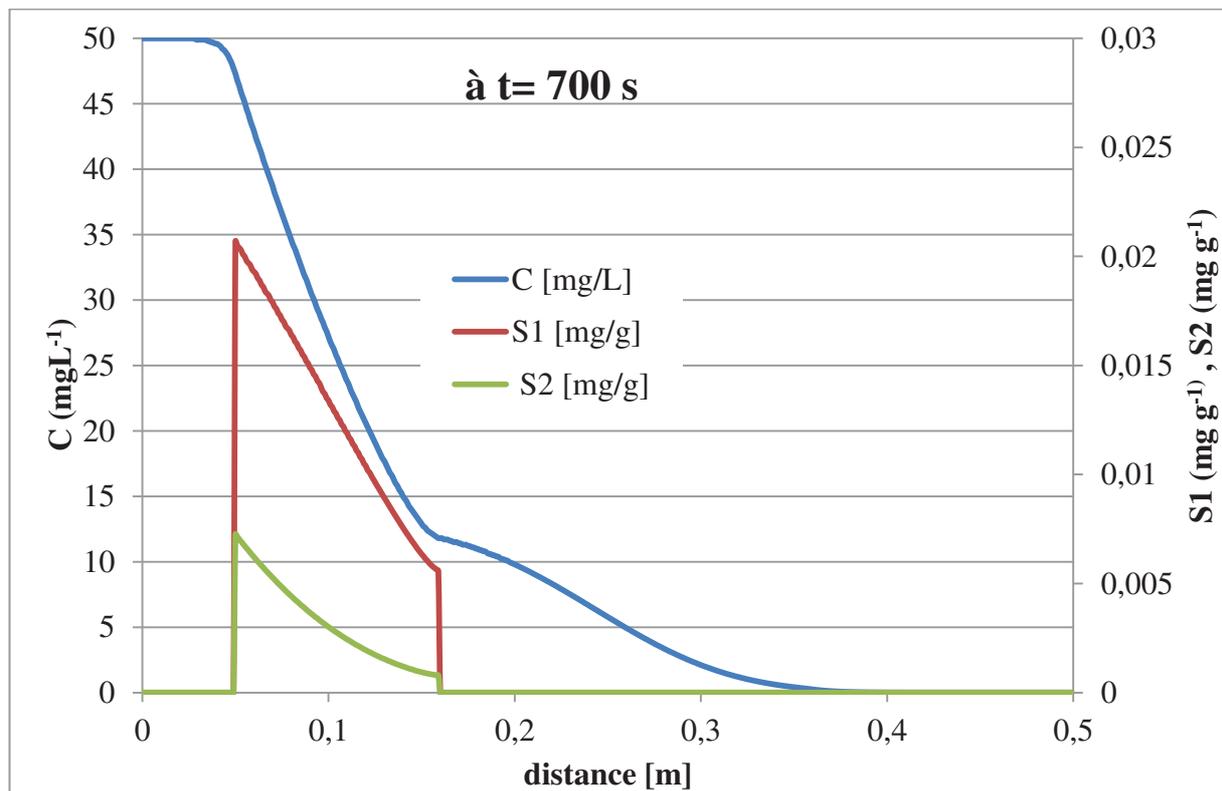


Figure 5.23 : Distribution spatiale de la concentration et masse adsorbée (S1 et S2) calculées à $t=700$ s, lors du transport réactif avec le mélange 90% sable/ 10 % argile

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a été mené afin de répondre à un enjeu environnemental majeur qui est la pollution des eaux et sa répercussion sur les différentes composantes de l'environnement notamment les effluents de l'industrie textiles. Au cours de ce travail nous avons appliqué une méthode de traitement des eaux usées qui s'avère efficace, peu coûteuse et facile à mettre en place. Cette méthode est l'adsorption physique des molécules organiques des colorants sur les argiles naturelles. L'avantage de cette méthode vient de la disponibilité et l'abondance des argiles. La mise en place et la réalisation de ce projet s'est déroulé en deux grandes phases essentielles englobant des étapes secondaires : (i) une première phase de conception et d'optimisation du matériel et des méthodes techniques et (ii) une deuxième phase de réalisation.

Phase de conception et d'optimisation

En vue d'une application de ce projet à l'échelle industrielle, nous avons élaboré un protocole expérimental facile à mettre en place en pratique. La dépollution des eaux usées par les argiles consiste à mettre en contact l'adsorbat et l'adsorbant. Cette méthode, ordinairement, se fait à l'aide d'un réacteur fermé, mais puisque la mise en place de telle méthode s'avère difficile à réaliser sur le plan pratique nous avons pensé à un couplage liant le réacteur fermé et la colonne de percolation. Ce couplage entre réacteur fermé ou système statique et colonne de percolation ou système dynamique, est nécessaire car le premier aide à trouver les paramètres et les caractéristiques de l'adsorbant à savoir la cinétique d'adsorption, le modèle d'agencement des molécules du polluant sur l'adsorbant et les facteurs qui influencent cette relation et le deuxième, c'est-à-dire le système dynamique sert à l'application en utilisant les paramètres du réacteur fermé. Nous avons utilisé un matériel inerte qui ne réagit pas avec le soluté (colorant FB) formé par du verre que ce soit pour le réacteur fermé ou la colonne de percolation. Le colorant FB est de type azoïque non ionique pris directement auprès d'un industriel. En effet les colorants azoïques sont les plus toxiques des colorants utilisés pour la teinture, le caractère non ionique nous permet de s'échapper à refaire les travaux antérieurs sachant qu'il y a des travaux réalisés déjà sur des colorants cationiques et anioniques et la prise du colorant directement de l'industriel permet d'être sûr de l'application de ce colorant dans le secteur de l'industrie. Pour le choix de l'argile nous avons réalisé des tests de perméabilité et d'adsorption pour choisir le bon échantillon.

Phase de réalisation- études en réacteur fermé

La réalisation de ce projet s'est effectuée en deux étapes, une étude en réacteur fermé et une étude en colonne de laboratoire. La première étape s'est articulée autour de trois volets : une étude cinétique de l'adsorption-désorption, une étude de l'isotherme d'adsorption-désorption et une étude des effets des paramètres physicochimiques sur le phénomène d'adsorption (pH, masse de l'adsorbant et température). Nous avons utilisés deux types d'argiles tunisiennes l'une provenant du nord du pays (argile de Borj Chekir) et l'autre provenant du sud (argile de Gafsa). L'argile de Borj Chekir est un échantillon à tendance kaolinique smectitique (interstratifié kaolinite-smectite) et l'argile de Gafsa est de type smectite.

L'étude cinétique s'est effectuée pour estimer le temps de contact nécessaire entre l'adsorbat (colorant) et l'adsorbant (argile). Nous avons pu montrer que ce temps nécessaire est au environ de 80 minutes et dans la suite des travaux nous avons adopté un temps plus élevé pour être sûr qu'on a dépassé le temps de contact nécessaire entre l'argile et le soluté. Deux modèles ont été testés, le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre et il s'est avéré que le pseudo premier ordre représente mieux les résultats expérimentaux. Les constantes cinétiques obtenues pour l'adsorption et la désorption sont très proches les unes des autres aussi bien pour l'argile de Gafsa que pour l'argile de Borj Chekir.

Pour mieux savoir le mode d'agencement des molécules du colorant sur les argiles nous avons réalisé des tests de variation des concentrations du soluté dans la solution du travail. Les modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir) correspondent bien aux données expérimentales. Cependant, le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour caractériser le comportement en L. Pour cette raison, l'isotherme d'adsorption du FB sur les argiles de Borj Chekir a été modélisée uniquement par le modèle de Langmuir. L'isotherme de désorption pour les deux types d'argile ne suit pas le même modèle que l'adsorption mais des approches d'interpolation ont été réalisées pour estimer l'allure de la courbe et les quantités du colorant qui restent fixées sur la phase solide d'une manière irréversible. Il faut noter aussi que l'argile de Borj Chekir retient plus de matière polluante d'une manière irréversible que celle de Gafsa.

L'adsorption des molécules organiques sur les adsorbants est conditionnée par des facteurs internes, liés à la structure et la conformation spatiales des molécules adsorbantes comme la charge de surface, la surface spécifique, la capacité d'échange cationique et des facteurs externes comme la température de la solution à épurer, le pH et la masse de l'adsorbant. Les

tests ont montré que l'adsorption est favorisée pour des températures situées entre 35 et 65°C à pH acide et à une masse convenable de 1g pour une solution de 100 ml à concentration de 50mg/L.

Phase de réalisation- études sur colonne de laboratoire

L'étude de l'adsorption en système dynamique s'est déroulée en deux grandes étapes précédée d'une étape préliminaire. Nous avons commencé par une étude de la perméabilité des argiles. Les tests, réalisés à l'aide d'un perméamètre à charge variable, ont montré que l'argile de Gafsa mélangé avec 80% de sable ait une perméabilité intrinsèque très faible de l'ordre de 10^{-10} m^2 . En revanche l'argile de Borj Chekir a une perméabilité intrinsèque entre 10^{-8} à 10^{-7} m^2). Ce résultat nous a conduit à abandonner l'argile de Gafsa. D'autres tests de perméabilité à charge constante ont été effectués sur des mélange composés à 10% d'argile et 90% de sable, à 20% d'argile et 80% de sable et à 30% d'argile et 70% de sable ; les résultats obtenus ont été respectivement $2 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, $5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ et $7 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$. La densité apparente du mélange était de 1361 kg m^{-3} et la porosité totale de l'ordre de 0.5. Ces valeurs sont nécessaires pour la modélisation du transport réactif du soluté en fonction des différents pourcentages argile-sable.

Pour étudier l'adsorption en milieu poreux en conditions dynamiques, des essais de traçage en utilisant de la fluorescéine ont été effectués. Les tests du transport du traceur sur le sable seul et les résultats ont montré que le sable est inerte c'est-à-dire qu'il ne réagit pas avec le traceur. Le même test été effectué pour le colorant a montré que le même résultat. La quantification de la masse ressortie a été évaluée à l'aide de la méthode des moments temporels. La masse injectée est entièrement récupérée à la sortie de la colonne que ce soit pour le traceur ou pour le colorant lors de l'essai avec le sable seul. A travers une simulation numérique nous avons pu déterminer la dispersivité longitudinale de la « chambre » : sortie de la colonne et du sable respectivement $\alpha_{L, \text{ch}}$ et $\alpha_{L, \text{s}}$ en imposant la porosité cinématique du sable et de la chambre. Ensuite, la modélisation des essais réalisés avec un mélange sable-argile ont permis de de déterminer les paramètres hydrodynamiques, à savoir la dispersivité longitudinale et la porosité cinématique. Trois pourcentages argile-sable ont été testés 10%-90%, 20%-80% et 30%-70%. Les résultats obtenus expérimentalement avec la méthode des moments temporels sont de deux types. En effet pour le pourcentage de 10% la porosité cinématique a légèrement augmenté tandis par rapport à celle du sable tandis que celle de deux autres mélanges a fortement diminué (0,28 et 0,18). La porosité cinématique des argiles

représentent généralement une faible partie de la porosité totale (Castany (1974)). Ceci expliquerait pourquoi la porosité cinématique du mélange diminue. Les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation numérique sont proches pour le pourcentage 10%-90% ; cependant une grande différence pour les deux autres mélanges a été observée..

Le transport réactif a été testé pour différents pourcentage argile-sable et pour différents débits d'injection. Pour la première approche, nous avons remarqué par expérimentation que la quantité du colorant fixée par l'argile augmente avec l'augmentation de la part de l'argile dans le mélange, ce qui est en accord avec l'augmentation des sites d'adsorption. Pour la deuxième approche de variation du débit d'injection de la solution du colorant la quantité de FB fixée par les argiles a augmenté lorsque le débit d'écoulement a diminué. En effet, avec la diminution du débit il y a diminution de la vitesse d'écoulement, et par conséquent le temps de contact entre l'adsorbat (colorant) et l'adsorbant (argile) augmente. Ceci augmente le transfert de masse de la phase aqueuse vers la phase solide.

Les résultats de la modélisation numériques obtenus pour le mélange à 10% d'argile et 90% de sables sont en accord avec les résultats expérimentaux. En revanche, les courbes expérimentales et simulées, ne sont pas confondues mais ont une même allure. Ceci peut être dû au modèle de transport utilisé qui prend en compte seulement deux sites d'adsorption : un site de réaction lente réversible, noté S1, et un site de réaction irréversible, noté S2. Pour se rapprocher au mieux des observations, il faudrait subdiviser le site initial S1 en deux sites distincts à fractions différentes ; S1 à fraction f et S1' à fraction $(1-f)$. Ce nouveau modèle conceptuel comporterait ainsi un site S1 réversible à réaction rapide (de type isotherme de Langmuir) et un site réversible à réaction lente S1'.

Perspectives

Dans la suite de ce travail, nous envisageons de continuer les simulations du transport réactif avec trois sites d'adsorption-désorption pour les mélanges à 20% d'argile 80% de sable et à 30% d'argile et 70% de sable pour pouvoir tirer des conclusions de l'évolution des quantités adsorbées en fonction de la part de l'argile dans le mélange. En outre, l'effet du débit d'injection réalisé expérimentalement nécessitera des ajustements numériques des taux d'adsorption. Par ailleurs, nous poursuivrons les essais de mesure de la perméabilité à l'aide d'un perméamètre à charge constante, en diminuant le débit pour évaluer l'influence d'un très faible gradient hydraulique ($\Delta H/L$) sur la vitesse de Darcy (limite de validité de la loi de Darcy). Nous envisageons d'étudier le mélange à 15% d'argile et 85% de sable pour estimer

le pourcentage argile-sable à partir duquel la porosité cinématique suit le même gradient. En ce qui concerne la simulation du transport réactif, nous allons prendre en compte S1 et S2 dans l'équation du transport. Nous allons optimiser la répartition de la longueur du lit (mélange) et la longueur du milieu poreux non réactif.

Enfin, afin de valoriser ce travail, nous souhaitons réaliser un prototype d'application chez un industriel tunisien travaillant dans le secteur du textile.

Références bibliographiques

- Abdullah A.R., Sinnakkannu S. & Tahir N.M., (2001). Adsorption, Desorption, and Mobility of Methylparathion Methyl in Malaysian Agricultural Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71**, 655-661.
- Agricola G. (1546), *De Natura Fossilium* (Georgius Agricola, first edition 1546, second Latin edition 1558), 183-200 (book II) and 372-374 (book X), Froben, Basel. (Electronic version of the facsimile accessible via http://de.wikipedia.org/wiki/Georgius_Agricola, Library of the University of Valencia, Valencia).
- Ahn J. H. & Peacor D. R. (1986) -Transmission and analytical electron microscopy of the smectite to illite transition. *Clay and Clay Minerals.*, **34**, 165-179.
- Aikaterini A. Mazioti, Athanasios S. Stasinakis,, Georgia Gatidou, Nikolaos S. Thomaidis, Henrik R. Andersen (2015). Sorption and biodegradation of selected benzotriazoles and hydroxybenzothiazole in activated sludge and estimation of their fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, **131**, 117–123.
- Andreoli C.Y., Robert M. & Pons C.H. (1989). First steps of smectite illite transformation with humectation and desiccation cycles. *Applied Clay Sciences*, 423-425.
- Ai L., Shi Z.H., Yin W. & Huang X. (2015). Spatial and seasonal patterns in stream water contamination across mountainous watersheds: Linkage with landscape characteristics. *Journal of Hydrology*, **523**, 398–408.
- AL-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J. & Ahmad, M.N., (2000). Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, **34**, N°3, 927-935.
- Al-Qodah Z., (2000) Adsorption of dyes using shale oil ash. *Water Research*, **34**, 4295–4303
- Anselme C. & Jacobs E.P., (1996). *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, p. 401-1087.
- Askalany Ahmed A. & Bidyut Baran Saha, (2015). Experimental and theoretical study of adsorption kinetics of Difluoromethane onto activated carbons. *International Journal of Refrigeration*, **49**, 160–168

- Atun G. & Sismanoglu T., (1996). Adsorption of 4,4'-isopropylidenediphenol and diphenylolpropane 4,4'-dioxyacetic acid from aqueous solution on kaolinite. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, **31**, 2055–69.
- Auta M. & Hameed B.H., (2012). Modified mesoporous bentonite adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, **198–199**, 219–227
- Auta M. & Hameed B.H., (2013). Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **105**, 199–206.
- Auta M. & Hameed B.H., (2014) Chitosan–bentonite composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, **237**, 352-361.
- Aylmore L & Quirk J. P. (1971). Domains and quasicrystalline regions in clay systems. *Soil Science Society of America Proceedings*, **35**, 652-654.
- Bailey S.W. 1980, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and Clay Minerals*, 28, 73-78.
- Balogh S. J. & Nollet Y. H. (2008). Mercury mass balance at a wastewater treatment plant employing sludge incineration with offgas mercury control. *Science of the Total Environment*, **389**, 125-131
- Bauer C., Jacques P. & Kalt A., (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **140**, 87–92.
- Barclay S. & Buckley C., (2000). Waste minimization guide for the textile industry, a step towards. The Pollution Research Group University of Natal Durban South Africa, The South African Water Research Com. *Cleaner production*, **1**, 92
- Barczewski B. & Marschall P. (1987). Neue Meßmethoden zur Bestimmung kleinster Strömungsgeschwindigkeiten und zur Messung von Markierungsfarbstoffen in Grundwassermeßstellen. Wissenschaftlicher Bericht HWV 086, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.

- Barczewski B., Kaleris V., Marschall P. (1992). Grundwassermeßtechnik und Bohrlochhydraulik. Kapitel 7 in: Schadstoffe im Grundwasser, Band 1: "Wärme- und Schadstofftransport im Grundwasser", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, pp. 277-340, ISBN 3-527-27131-7.
- Bear J. (1972). Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier Publ. Co, Inc., New York, 764 pages.
- Ben Fredj S., Nobbs J., Tizaoui C. & Monser L. (2015). Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid-liquid extraction. *Chemical Engineering Journal*, **262**, 417-426.
- Benguella B. & Yacouta-Nour A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendue Chimie*, **12**, 762-771.
- Ben Rhaiem H., Tessier D., Pons C. H. (1986). Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessicationhumectation. PartI. Cas des montmorillonites calciques. *Clay Minerals*, **21**, 9-29.
- Berez A., Ayari F., Abidi N., Schafer G., and Trabelsi-Ayadi M., (2014). Adsorption-desorption processes of azo dye on natural bentonite: batch experiments and modeling. *Clay Minerals*, **49**, 747-763
- Bergaya F. & Vayer M. (1997). CEC of clay, Measurement by adsorption of a copper ethylene diamine complexem. *Applied Clay Science*, **12**, 275-280.
- Bergaya F. & Theng B.K.G. (2006), Lagaly G., Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier.
- Bes-Piá A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A. & Alcaina-Miranda M.I. (2003). Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination*, **157**, 81- 86.
- Bouna L., Rhouta B., Maury F., Jada A., Senocq F. & Lafont M. C. (2014) Photocatalytic activity of TiO₂/stevensite nanocomposites for the removal of Orange G from aqueous solutions. *Bentonite Minerals*, **49**, 417-428.

- Bouras O. (2003) Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. PhD Thesis, Université de Limoges, France.
- Brindley G.W. (1996). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, *Clay and Clay Minerals*, 14, 27.
- Bujdák J., Iyi N. & Fujita T. (2002). The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Bentonite minerals*, **37**, 121-133.
- Caillère S., Hénin S. & Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II, p 184. Edition Masson. Paris.
- Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Muholland D.A. & Senior A., (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, **21**, 61-69.
- Calvet R., Terce M. & Arvieu J.C., (1980). Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. *Annales Agronomiques*, **31**, 33-385.
- Castany G. & Margat J. (1974). Dictionnaire Français d'Hydrogéologie, BRGM.
- Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, **97**, 1061-1085.
- Crini, G. and Badot P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, **33**, 399-447.
- Christian G. D. (2014) Eco-directed sustainable prescribing: feasibility for reducing water contamination by drugs. *Science of the Total Environment*, **493**, 392-404.
- Das S.K. & Chatterjee M.K. (1993). Specific surfaces and heat of adsorption of some Indian bentonites by dye-adsorption technique. *Bulletin of Materials Science*, **16**, 205-211.
- DEPA (Danish Environmental Protection Agency) (2000). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- De Flora S. & Wetterhahn K.E. (1989). Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *life chemistry reports*, **7**, 169- 244.

- Dincer A.R., Gunes, Y. & Karakaya N. (2007). Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyes tuffs from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, **141**, 529- 535.
- Drits V. A., Tchoubar C. (1990). X-ray diffraction by disordered lamellar structures : Theory and application to microdivided silicates and carbons. *Springer Verlag. New York, Berlin, Heidelberg*, 371.
- Drits V. A., Kossovskaya A. G. (1991). Clay minerals : Smectites and mixed-layer formation. *Moscow, Nauka (in russian)*, 212.
- Dogan M., Alkan M., & Onganer. Y. (2000). Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. *Water, Air, and Soil Pollution*, **120**, 229-248.
- Eckenfelder W.W., (1992). Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth,
- Edelin F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux, Edition Cebedoc, Liège
- El Kbir L., Ouali M.S. & El Maleh S. (1998) Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile (Zone industrielle d'El Jadida - Maroc). *L'eau, l'industrie, les nuisances*, **214**, 54- 60.
- Elmoubarki R., Mahjoubi F.Z., Tounsadi H., Moustadraf J., Abdennouri M., Zouhri A., El Albani 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.
- EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, May 1998.
- Eren E. & Afsin B. (2007). Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments*, **73**, 162-167.
- Errais E., Duplay J., Elhabirib M., Khodjac M., Ocampod R., Baltenweck-Guyote R. & Darragi F. (2012). Anionic RR120 dye adsorption onto raw bentonite: Surface properties and adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **403**, 69–78.
- Eslinger E. & Peaver D. (1988). Bentonite minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. *Society of Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA*.

- Faisandier K. (1997). Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. *Thèse*, Université d'Orléans.
- Fernandez N.A., Chacin E., Gutierrez E., Alastre N., Llamaza B., & Forster C.F. (1995). Adsorption of lauryl benzyl sulfonate on algae. *Bioresource Technology*, **54**, 111-115.
- Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Toledo I. & Moreno-Castilla A.C. (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions. *Langmuir*, **14**, 1880-1886.
- Ferro-Garcia MA, Rivera-Utrilla J, Rodriguez-Gordillo & Bautista-Toledo I. (1998). Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons J obtained from agricultural by-products. *Carbon*, **26**, 363-373.
- Gaboriau H. (1991). Interstratifiés Smectite-Kaolinite de l'Eure. Relation entre la structure, la texture et les propriétés en fonderie. *Thèse* Université d'Orléans. France, 273 p.
- Gang Xin, Mafalda P. Lopes, João G. Crespo, Bjørn Rusten (2013). A continuous nanofiltration + evaporation process for high strength rubber wastewater treatment and water reuse. *Separation and Purification Technology*, **119**, 19-27
- García V., Pongrácz E., Phillips P. S. & Keiski R. L. (2013). From waste treatment to resource efficiency in the chemical industry: recovery of organic solvents from waters containing electrolytes by pervaporation. *Journal of Cleaner Production*, **39**, 146–153.
- Gaudet J.-P. & Vauclin M. (2005). Rétention et transfert des pollutions des sols par éléments traces-métaux lourds : mécanismes et modélisation numérique, Chapitre 3 dans Delage P. et B. Schrefler, Géomécanique environnementale, sols pollués et déchets, pp. 81–109. Hermès Sciences, Lavoisier.
- Gebremariam Y.S., Beutel W.M., Flury M., Ames Harsh B.J. & David Yonge R.D. (2012). Nonsingular Adsorption/Desorption of Chlorpyrifos in Soils and Sediments: Experimental Results and Modeling. *Environmental Science and Technology*, **46**, 869-875.
- Gerçel Ö., Gerçel H.F., Koparal A.S. & Ögütveren Ü.B. (2008) Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material. *Journal of Hazardous Material*, **160**, 668-674.

-
- Ghorbel-Abid I. & Trabelsi-Ayadi M. (2011) Competitive adsorption of heavy metals on local landfill clay. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.02.030.
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. & Smith D.J. (1960) Studies in Adsorption. Part XI.* A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *Journal of Chemical Society*, **93**, 3973-3993.
- Glaeser R. (1953). Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. *Thèse de doctorat d'état*, Université Paris VI.
- Graba Zahra, Hamoudi Souaad, Bekka Djebbar, Bezzi Nacer, Boukherroub Rabah. (2014) Influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated Algerian natural phosphates. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* article in press
- Guggenheim S., Martin R.T. 1995, Definition of Clay and Clay Mineral : Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, *Clays and Clay Minerals*, 43 (2), 255-256,
- Gunay A., Ersoy B., Dikmen S. & Evcin A. (2013) Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic bentonite. *Adsorption*, **19**, 757–768.
- Gürses A., Dogar C., Yalcin M., Acikyildiz M., Bayrak R., & Karaca S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **13**, 217–228.
- Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D. & Mitsuishi M. (1998). Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions. *Dyes and Pigments*, **36**, 313-322.
- Hamdaouia O. & Naffrechoux E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters. *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401–411.
- Hitz H.R., Huber W., Reed R.H., (1978). The absorption of dyes on activated sludge. *Journal of society of dyers and colourists*, **94**, 71-76.

- Ho Y.S. & Mc Kay G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, **34**, 451-465.
- Ho Y.S. & Mc Kay G. (2000) The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, **34**, 735- 742.
- Huang G., Li Q. & Zhang X. (2003) Adsorption and desorption of trazine by tree soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71**, 655-661.
- Huixia Lu, Yuzhen Wang, Jianyou Wang (2014). Removal and recovery of Ni²⁺ from electroplating rinse water using electrodeionization reversal. *Desalination*, 348, 74-81.
- IARC (International Agency for research on cancer), (1982). Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France.
- Jain A. K., Gupta V.K., Bhatnagar A. & Suhas (2003) Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, **101**, 31- 42.
- Jenkins R., Snyder R. L., Introduction to X-ray powder diffractometry. New York : John Wiley & Sons, 1996, vol. 138, 403 p.
- Jury W.-A. & Roth K. (1990). Transfer functions and solute movement through soil. Birkhäuser, Basel, pp.226
- Kadrivelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N. & Pattabhi S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes metal ions from aqueous solutions, *Bioresource Technology*, **87**, 129- 132.
- Kang, S.F. & Chang, H. M. (1997). Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Wat. Sci. Technol.* 36 ; 215.
- Kaur M. & Datta M. (2011). Adsorption characteristics of acid orange 10 from aqueous solutions onto montmorillonite bentonite. *Adsorption Science and Technology*, **29**, 301–318.
- Khiari B., Marias F., Zagrouba F. & Vaxelaire J. (2004). Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station. *Desalination*, **167**, 39-47.
- Kim C.Y., Choi H.M. & Cho H.T. (1997) Effect of deacetylation on sorption of dyes and chromium on chitin. *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 725–736.

- Kinzelbach W. (1992). Numerische Methoden zur Modellierung des Transports von Schadstoffen im Grundwasser, gwf Schriftenreihe Wasser-Abwasser, R. Oldenbourg Verlag München Wien, 343 pages.
- Kipling. J-J & Wilson. R. B. (1960). Adsorption of methylene blue in the determination of surface area. *Journal of Applied Chemistry*, **10**, 109-113.
- Klotz D. (1973). Untersuchungen zur Dispersion in porösen Medien. Z. Deutsch. Geol. Ges. 124, 523-533.
- Kołodynska D., Wnetrzak Leahy R.J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W. & Hubicki Z. (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, **197** 295–305.
- Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., (2002). The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II", *Dyes Pigments*, vol. 54, 2002, p.67-78 Le Marechal, *Dyes Pigments* **54** 67-78.
- Kurniawan, T. A., Lo W. H. & Chan G. Y. S. (2006). "Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* **129**, 80-100.
- Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, **24**, 1-39.
- Langmuir I. (1916). The constitution and fundamental properties of solid sand liquids. *Journal of American Chemical Society*, **38**, 2221-2295.
- Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plan surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society*, **40**, 1361-1403.
- Lee H. S., Tsai S., Kuo C.-C., Bassani A. W., Pepe-Mooney B., Miksa D., Masters J., Sullivan R. & Composto R. J. (2012). Chitosan adsorption on hydroxyapatite and its role in preventing acid erosion. *Journal of Colloid and Interface Science*, **385**, 235–243.
- Liping J., Peng L. & Shibin Z. (2015). Magnetic ATP/FA/Poly(AA-co-AM) ternary nanocomposite microgel as selective adsorbent for removal of heavy metals from wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **470**, 31–38.

- Li Z., Chang P.H., Jiang W.T., Jean J.S. & Hong H. (2011) Mechanism of methylene blue removal from water by swelling bentonites. *Chemical Engineering Journal*, **168**, 1193–1200.
- Leyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R.M. & Mendoza-Barron J. (1995) Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **62**, 64-67.
- Longuet-Escard J., Mering J. & Brindley G. W. (1961). Etude des profils des bandes de diffraction dans la montmorillonite. Influence de l'hydratation et de la nature des cations échangeables. *International Geological Congress. Copenhagen XXIV*, 21eme série, 17.
- López-García Marta Lodeiro Pablo , Herrero Roberto , Barriada José L. , Rey-Castro Carlos , David Calin , Sastre de Vicente Manuel E. (2013) Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr(VI) by protonated banana skin. *Bioresource Technology*, **139**, 181–189
- Mackenzie R.C. 1963, *De Natura Lutorum*, Proceedings of the Eleventh National Conference on clays and clay Minerals, Pergamon Press, 11-28.
- Madrigal-Monarez, I. (2004). Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon enherbés et boisés ; rôle des matières organiques. PhD Thesis, Institut National Agronomique Paris-Grignon, Paris, France.
- Mantin. I. (1969). Mesure de la capacité d'échange des minéraux argileux par l'éthylène diamine et les ions complexes de l'éthylène diamine. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences*, **269**, 815-818.
- Masson O., Guinebretière R. et Dauger A. (1996). Reflexion asymmetric powder diffraction with flat plat sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120). *Journal of Applied Crystallography*, **29**, 520-546.
- McKenzie R.C. (1975). The classification of soil silicates and oxide, in Soil components vol. 2: Inorganic components, Gieseking J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1.

- McKay G., Otterburn Michael S. & Aga Jamal A. (1985) Fuller's earth and fired bentonite as adsorbents for dyestuffs external mass transport processes during adsorption. *Water, Air, and Soil Pollution*, **26**, 149-161.
- Mering J. & Oberlin (1971). The smectites. Electron optical investigation of Clays. *Mineralogical Society*, London, 135-145.
- Meziti C, Boukerroui A, (2012). Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay. *Procedia Engineering*, **33**, 303–312
- Mhamdi M., Gasmi N., Elaloui E., Kbir-Ariguib N. & Trabelsi-Ayadi M. (2010). Purification and characterization of smectite bentonite taken from Gafsa, Tunisia : Progressive elimination of carbonate. *IOP Conference series - Material Science and engineering*, **13**, 12-27.
- Mierczynska-Vasilev Agnieszka, Beattie David A. (2010). Adsorption of tailored carboxymethyl cellulose polymers on talc and chalcopyrite: Correlation between coverage, wettability, and flotation. *Minerals Engineering*, **23**, 985–993.
- Montgomery Y.J.M., Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- Moore D.M. & Reynolds R.C. JR. (1989). X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press, New York.
- Morris C., Mooney S.J. & Young S.D. (2008) Sorption and desorption characteristics of the dye tracer, Brilliant Blue FCF, in sandy and bentonite soils. *Geoderma*, **146**, 434–438.
- Namayam C. & Kanchana N. (1992). Waste banana pith as adsorbent for color removal from wastewaters. *Chemosphere*, **25**, 1691–1705.
- Namasivayam C. & Yamuna R.T. (1992) Removal of Congo Red from aqueous solution by biogas waste slurry. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **53**, 153–157.
- Nevila JOZJA, (2003). Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.

- Nicolet, L. & Rott, U. (1999). Recirculation of powdered activated carbon for the adsorption of dyes in municipal wastewater treatment plants. *Water Science and Technology*, **40**, 121-198.
- Nghiem L. D., Elters C., Simon A., Tatsuya T. & Price W. (2015). Coal seam gas produced water treatment by ultrafiltration, reverse osmosis and multi-effect distillation: A pilot study. *Separation and Purification Technology*, **146**, 94-100.
- Norrish K. (1954). The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, **18**, 120-133.
- Ozdemir E., Duranoglu D., Beker U. & Avci A.O. (2011) Process optimization for Cr(VI) adsorption onto activated carbons by experimental design. *Chemical Engineering Journal*, **172**, 207–218
- Pannuzo S., & Rovel J.M. (2000). Traiter l'eau et les effluents industriels par les techniques membranaires et d'autres techniques couplées. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, **235**, 123-128.
- Pagga U. & Brown D. (1986). The degradation of dyestuffs: part ii behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, **15**, 479-491.
- Pagga U. & Taeger K., (1994). Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, **28**, 1051-1057.
- Pang L., Goltz M. & Close M. (2003). Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *Journal of Contaminant Hydrology* **60**, 123–134.
- Pauling L. (1930). The structure of mica and related materials, *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* **16**, 123.
- Pauling L. (1930). The structure of chlorites, *Proceedings of the National Academy of Sciences, USA* **16**, 578.
- Pédro G. (1981). Les grands traits de l'évolution cristallogénétique des minéraux au cours de l'altération superficielle des roches. *Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*.

- Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. *Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson*, Paris 665p.
- Periasamy K. & Namasivayam C. (1994). Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **33**, 317–320.
- Peretz, S. & Cinteza O. (2008). Removal of some nitrophenol contaminants using alginate gel beads. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **319**, 165-172.
- Pfannkuch H.-O. (1963). Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français de Pétrole*, **2**, 215–270.
- Phan. K. D. (1974). Minéralogie des argiles et des phyllosilicates. Cours de minéralogie. Paris
- Prata F., Lavorenti A., Vanderborght J., Burauel P., Vereecken H. (2003). Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in Brazilian Oxisol. *Vadose Zone Journal*, **2**, 728-738.
- Pons C. H. (1980). Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eau-smectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron. *Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans*.
- Pons C. H., Rousseaux F., Tchoubar D. (1982). Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites. I. Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température. *Clay Minerals*, **17**, 327-338.
- Pons C. H., Ben Rhaeim H., Tessier D. & Clinard C. (1987). Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux. *In : Soil Micromorphology*, 37-42.
- Pusch R. (1982). Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. *Canadian Geotechnical Journal*, **19**. 381-387.
- Qadeer R. (2007) Adsorption behavior of ruthenium ions on activated charcoal from nirtic acid medium. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **293**, 217–223.

- Rahman A., Urabe T. & Kishimoto N. (2013). Color removal of reactive procion dyes by clay adsorbents. *Procedia Environmental Sciences*, **17**, 270-278.
- Rehn L. (1895). Blasengeschwulste bei Fuchsin-Arbeitern. *Arch Klin Chir*, **50**, 588–600
- Rizzo L., Fiorentino A., Grassi M., Attanasio D. & Guida M. (2015). Advanced treatment of urban wastewater by sand filtration and graphene adsorption for wastewater reuse: Effect on a mixture of pharmaceuticals and toxicity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **3**, 122-128.
- Röntgen W.C., (1895). Über eine neue Art von Strahlen, Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft Würzburg, 137.
- Safa Y. & Bhatti H.N. (2011) Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. *Desalination*, **272**, 313–322.
- Saha Bidyut Baran, El-Sharkawy Ibrahim I., Thorpe Roger, & Critoph Robert E., (2012). Accurate adsorption isotherms of R134a onto activated carbons for cooling and freezing applications. *International Journal of Refrigeration*, **35**, 499–505.
- Sassine L., Khaska M., Ressouche S., Simler R., Lancelot J., Verdoux P.& Le Gal La Salle C., (2015) Coupling geochemical tracers and pesticides to determine recharge origins of a shallow alluvial aquifer: Case study of the Vistrenque hydrogeosystem (SE France). *Applied Geochemistry*, **56**, 11-22
- Schäfer G., Kobus H. (1990). DULAMO - zweischichtiges 1D-Grundwassertransportmodell, Programmdokumentation PD 90/08 (HG126), Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, 37p.
- Schäfer G. (1991). Einfluß von Schichtenstrukturen und lokalen Einlagerungen auf die Längsdispersion in Porengrundwasserleitern. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Heft 75, Universität Stuttgart, 154 p., ISBN 3-921694-75-2.
- Slade PG, Stone PA & Radoslovich EW. (1985) Interlayer structures of the two-layer hydrates of Na- and Ca-vermiculites. *Clays and Clay Minerals*, **33**, 51-61.
- Sander M., Lu Y. & Pignatello J.J. (2005). A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *Journal of Environmental Quality*, **34**, 1062-1072.

- Sani R K, & Banerjee U C, (1999). Decolorization of triphenyl- methane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and Microbial Technology*, **24**, 433–437.
- Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- Schoen R., Gaudet J.-P. & Bariac T. (1999). Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *Journal of Hydrology*, **215**, 70–81.
- Senthilkumaar S., Kalaamani P. & Subburaam C.V. (2006) Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *Journal of Hazardous Materials*, **136**, 800–808.
- Sharma D.C. & Forster C.F. (1996). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water SA*, **22**, 153–160.
- Sheng, H.L. & Chi, M.L. (1993). Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water Research*, **12**, 1743-1748.
- Sørensen T. (1996) *Textilkemi 3. Farvning og Trykning*, April 1996.
- Souabi S. (1996). Study on removal of the dyes from textile industry rejections. *Techniques Sciences Methods*, **3**, 181-185.
- Spitz K.H. (1985). Dispersion in porösen Medien: Einfluß von Inhomogenitäten und Dichteunterschieden. Mitteilungen des Instituts für Wasserbau, Heft 60, Universität Stuttgart, 131 p., ISBN 3-921694-60-4.
- Srinivasan A. & Viraraghavan T. (2010). Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review. *Journal of Environmental Management*, **91**, 1915-1929.
- Szenknect S. (2003). Transfert de radioéléments en zone non saturée. Étude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- Swift (1990). Abstracts of Papers of the American Chemical Society **200**: 187-PMSE.
- Taylor J.S., Jacobs E.P., (1996). *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, 9,1-9.70.

- Tessier D. (1975). Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses «calciques» en voie de dessiccation. *Thèse de 3e cycle*, 231p.
- Tessier D. (1984). Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation. *Thèse* Université de Paris VII, France. Publication INRA Versailles.
- Touret O., Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. (1990). Etude de la répartition de l'eau dans les argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals*, **25**, 217-233.
- Tsuda S. & Matsusaka N., Madarame H., (2000). The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. *Mutation Research*, **465** 11-26.
- Uddin, M. T., Islam M. A., Mahmud S. and Rukanuzzaman M. (2009). Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 53-60.
- Van Olphen H. (1963). An Introduction to Bentonite Colloid Chemistry, Interscience Publishers, NY London.
- Van Der Bruggen B., Lejon L. & Vandecasteele C., (2003). Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure driven membrane processes. *Environmental Science and Technology*, **37**, 3733-3738.
- Venceslau M.C., Tom S. & Simon J.J., (1994). Characterization of textile wastewaters-a review *Environmental Technology*, **15**, 917-929.
- Vendevivere P.C., Bianchi R. & Verstraete W., (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **72** 289-302.
- Wang Y., Wang W. & Wanga A. (2013) Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite bentonite. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 132-139.
- Weber E. & Wolfe N.L. (1987). Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Technology*, **6**, 911-920.

- Weber, W.J., Jr., McGinley P.M. & Katz L.E. (1991). Sorption Phenomena in Subsurface Systems: Concepts, Models and Effects on Contaminant Fate and Transport. *Water Research*, **25**, 499-528.
- Wehrhan A., Streck T., Groeneweg J., Vereecken H. & Kasteel R. (2010). Long-Term Sorption and Desorption of Sulfadiazine in Soil: Experiments and Modeling. *Journal of Environmental Quality*, **39**, 654–666.
- White R. E. (1999), Principles and practice of soil science, The soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186.
- Wehrhan A., Kasteel R., Simunek J., Groeneweg J., Vereecken H. (2007)? Transport of sulfadiazine in soil columns – Experiments and modelling approaches. *Journal of Contaminant Hydrology* 89, 107-135.
- Worrall F., Parker A., Rae J.E. & Johnson. A.C. (1997) A study of the adsorption kinetics of isoproturon on soil and subsoil. *Chemosphere*, **34**, 71–86.
- Yaneva Z. & Koumanova B. (2006). Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **293**, 303- 311.
- Ying W., Bo W. & Hongzhu M. (2006). Electrochemical catalytic treatment of wastewater by metal ion supported on cation exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1853–1858.
- Yin Y.J., Allen H.E., Huang C.P., Sparks D.L. & Sanders P.F. (1997). Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environmental Science Technology*, **31**, 496–503.
- Youmi J., Yeojoon Y., Eunkyung H., Minhwan K. & Joon-Wun K. (2013). Inactivation characteristics of ozone and electrolysis process for ballast water treatment using *B. subtilis* spores as a probe *Marine Pollution Bulletin*, **15**, 71–79.
- Zafar M. N., Aslam I., Nadeem R., Munir S., Rana U. A. & Ud-Din Khan S. (2015). Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **46**, 82–88
- Zhou Q. & Wang M. (2010). Adsorption–desorption characteristics and pollution behavior of reactive X-3B red dye in four Chinese typical soils. *Journal of Soils Sediments*, **10**, 1324–1334.

Zollinger H. (1987) Color Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, New York.

Pankow J.F. (1991). Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, Chelsea, Michigan

Zollinger, H. (1987). Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments. In: Color Chemistry. New York, USA: VCH Publishers pp. 92-102.

Liste des figures

Figure 1.1 : Formule chimique de la mauvéine (a) et de la fuchsine (b).....	19
Figure 1.2 : Formule chimique du Jaune Sudan.....	22
Figure 1.3: formule chimique de l'antraquinone.....	23
Figure 1.4: formules chimiques des colorants : purpurine, acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique et bleu 25.	23
Figure 1.5 : formule chimique des colorants jaune 11 et 28.	24
Figure 1.6: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (De Flora & Wetterhahn (1989)).....	26
Figure 1.7: Minéraux argileux résultant selon les principaux facteurs de l'altération : climat, roche-mère et topographie (Beauchamp, 2002).	29
Figure 1.8: Structure générale des phyllosilicates.....	30
Figure 1.9: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique	31
Figure 1.10: Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique.....	31
Figure 1.11: Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.	32
Figure 1.12: Exemple de minéral argileux à structure 1/1, kaolinite.	32
Figure 1.13: Différents types d'empilement dans le cas des phyllosilicates (1: ordonné; 2 : semi-ordonné ; 3 : désordonné) (Nevila J., 2003)	35
Figure 1.14 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée (Nevila JOZJA, 2003)	36
Figure 1.15 : Représentation schématique du gel à température ambiante (observé à -10°C). (Nevila JOZJA, 2003) ; F : Feuillet isolé P : Particule	37
Figure 1.16: Différents types d'espaces poreux (Touret <i>et al.</i> , 1990).	38
Figure 1.17: Représentation schématique de la structure d'une Kaolinite.....	41
Figure 1.18: Représentation schématique de la structure d'une Smectite.....	41
Figure 1.19: Représentation schématique de la structure d'une Illite	42
Figure 1.20: Représentation schématique de la structure d'une Chlorite.....	42
Figure 2.1: Lieux d'échantillonnage des argiles utilisées	44
Figure 2.2: Structure chimique du foron blue 291	46
Figure 2.3 : Longueur d'onde optimale du FB dans le domaine du visible	46
Figure 2.4 : Structure chimique de la molécule de fluorescéine	47
Figure 2.5: Courbe d'étalonnage : variation de l'absorbance en fonction de la concentration en FB à 579 nm	52

Figure 2.6 : Schema du reacteur ferme	52
Figure 2. 7 : Colonne de milieu poreux equipee d'une pompe d'alimentation et d'un systeme de prelevement	58
Figure 2.8 : Details de la colonne: partie de la colonne renfermant le melange (sable + argile) portant les deux ouvertures laterales en embout (b) : partie montrant les deux ouverture en haut de la colonne.....	59
Figure 2.9 : Fluorimetre portable	60
Figure 2.10: Schema de principe du fonctionnement des fibres optiques.....	61
Figure 2.11: Exemple de courbe de perce (arbitraire).....	63
Figure 2.12 : Dispositif d'etude de la permeabilite du melange (argile + sable)	65
Figure 2.13 : Modele de transport convectif-dispersif avec cinetique d'echange (reaction heterogene) reversible (s_1) et irreversible (s_2)	70
Figure 3.1. Spectres infrarouge de l'argile brute(ArB) et purifiée(ArP).....	75
Figure 3.2. Spectres d'absorption IR de l'argile de Jebel Chakir (JCK) brute et purifiée	76
Figure 3.3 Diffractogrammes de RX des échantillons brut et purifié de l'argile de Gafsa.....	78
Figure 3.4. Diffractogrammes de RX des différentes lames préparées.....	78
Figure 3.5: Diffractogramme DRX sur poudre de Borj Chekir brut	79
Figure 3.6: Diffractogramme DRX sur poudre de Borj Chekir purifié	80
Figure 3.7 : Diffractogrammes de DRX des lames orientées de Borj Chekir	81
Figure 4.1 : cinétique d'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir	117
Figure 4.2 : Isotherme d'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir et modélisation des résultats avec l'approche de Langmuir.....	118
Figure 4.3 : Effet de la température sur l'adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir	120
Figure 4.4: effet du pH sur l'adsorption du FB par l'argile de Borj Chekir.....	121
Figure 4.5 : effet de la masse d'argile sur la rétention du FB	121
Figure 4.6 : cinétique de désorption du FB à partir de l'argile de Borj Chekir.....	122
Figure 4.7: Masse du colorant retenue sur l'argile lors de la désorption en fonction de la concentration initiale dans la solution aqueuse et les courbes de tendances de désorption modélisées	125
Figure 4.8 : Différentes étapes (n=1 à n=6) des isothermes de désorption (a) et coefficient de partition k_d en fonction du nombre de désorption (b).....	126
Figure 5.1 : variation de la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i à travers le mélange 10% argile et 90% sable	130

Figure 5.2 : variation de la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i à travers le mélange 20% argile et 80% sable	131
Figure 5.3 : variation de la vitesse de Darcy en fonction de la charge hydraulique i à travers le mélange 30% argile et 70% sable	131
Figure 5.4 : Courbes de sortie du traceur (Fluorescéine) pour différents pourcentages en argile : 0%, 10%, 20% et 30%	133
Figure 5.5 : Courbes de sortie du traceur pour le même pourcentage en argile (20%) à débits différents.....	134
Figure 5.6 : Domaines physiques modélisés	136
Figure 5.7: Essai de traçage « sable seul » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($a_{L,ch}=0.01$ m, $a_{L,s}=0.005$ m).....	138
Figure 5.8 : Essai de traçage « mélange sable/argile à 10% » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($n_{c,m}=0.48$, $a_{L,m}=0.01$ m).....	139
Figure 5.9 : Essai de traçage « mélange sable/argile à 20% » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($n_{c,m}=0.03$, $a_{L,ch}=0.06$ m)	139
Figure 5.10 : Essai de traçage « mélange sable/argile à 30% » : courbes de sortie observées et simulées avec les paramètres calibrés ($n_{c,m}=0.02$, $a_{L,ch}=0.001$ m)	140
Figure 5.11 : Fonction objective F quantifiée pour l'essai de traçage « sable seul ».....	140
Figure 5.12 : Fonction objective F quantifiée pour l'essai de traçage « mélange sable/argile à 10% ».....	141
Figure 5.13 : Fonction objective F quantifiée pour l'essai de traçage « mélange sable/argile à 20% ».....	141
Figure 5.14 : Fonction objective F quantifiée pour l'essai de traçage « mélange sable/argile à 30% ».....	142
Figure 5.15 : Courbes de sortie du traceur et du colorant pour le sable seul.	144
Figure 5.16 : Courbes de sortie du traceur et du colorant superposées : a : 10% argile 90% sable, b : 20% argile 80% sable et c : 30% argile 70% sable.....	145
Figure 5.17 : Courbes de sortie adimensionnelles du colorant pour différents pourcentage en argile.....	146
Figure 5.18 : Courbes de sortie du traceur et du colorant à différents débits : a $Q= 2$ ml/min, b : $Q= 10$ ml/min et c : $Q= 20$ ml/min.....	147
Figure 5.19 : Courbes de sortie à différents débits adimensionnelles	148
Figure 5.20 : Masse du FB retenue par le mélange : a : en fonction du % en argile, b : en fonction du débit d'écoulement.....	148

Figure 5.21 : Fonction objective F quantifiée pour l'essai réactif en colonne de laboratoire comportant une zone de mélange 90% sable/ 10% argile. Notons que le couple optimal obtenu (pour F minimal), appelé couple A est égal à $k=0,0008 \text{ s}^{-1}$ et $a=0,00001 \text{ s}^{-1}$	151
Figure 5.22 : Essai de transport réactif avec le mélange 90% sable/ 10 % argile: courbes de sortie observées et simulées en utilisant les paramètres calibrés ($a=0.0001 \text{ s}^{-1}$, $k=0.0008 \text{ s}^{-1}$)	151
Figure 5.23 : Distribution spatiale de la concentration et masse adsorbée (S1 et S2) calculées à $t= 700 \text{ s}$, lors du transport réactif avec le mélange 90% sable/ 10 % argile.....	152

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	21
Tableau 3.1 : Composition centésimale en oxydes (M_xO_y) des éléments chimiques contenus dans l'échantillon brut et purifié exprimées en % massiques de l'argile de Jbel Stah Gafsa ..	73
Tableau 3.2 : Composition centésimale en oxydes (M_xO_y) des éléments chimiques contenus dans l'échantillon brut et purifié exprimée en % massique de l'argile de Borj Chekir	73
Tableau 3.3. : Fréquences des vibrations IR de l'argile kaolinique de Sénégal.....	74
Tableau 3.4. Fréquence des vibrations IR de l'argile Borj Chekir purifiée	76
Tableau 3.5 : Capacité d'Echange cationique calculé par la méthode de Mantin.....	82
Tableau 3.6 : surfaces spécifiques des argiles de Gafsa et de Borj Chekir	83
Tableau 4.1: Paramètres de la cinétique d'adsorption du FB par l'argile de Borj Chekir selon le modèle du pseudo premier ordre	117
Tableau 4.2: paramètres de Langmuir pour adsorption du FB sur l'argile de Borj Chekir. ..	119
Tableau 4.3: : Paramètres cinétiques de l'adsorption-désorption du FB de l'argile de Gafsa selon le modèle du pseudo premier ordre comparés à ceux de l'argile de Borj Chekir.....	123
Tableau 5.1 : Evolution de la perméabilité en fonction du pourcentage argile-sable	131
Tableau 5.2 : Paramètres hydrodynamiques du transport non réactif	135
Tableau 5.3 : Paramètres hydrodynamiques utilisés et obtenus par calage.....	138
Tableau 5.4 : Paramètres hydrodynamiques du transport réactif	149

Dépollution par l'argile naturelle d'effluents teinturiers -Etude expérimentale et modélisation du processus d'adsorption/désorption en réacteur fermé et en colonne de percolation

Résumé

L'objectif du travail est l'étude du processus d'adsorption-désorption d'un colorant azoïque sur l'argile naturelle provenant de deux gisements tunisiens. L'expérimentation en laboratoire a été menée en réacteur fermé et en colonne de percolation. Lors de la première étape, deux types d'argile ont été utilisées. L'étude cinétique montre que l'adsorption et la désorption suivent le modèle du pseudo premier ordre. L'isotherme d'adsorption est de type Langmuir alors que l'isotherme de désorption est de type hystérésis. La capacité d'adsorption de l'argile de Gafsa est plus prononcée que celle de l'argile de Borj Chekir.

Les études en colonne de percolation ont été menées sur un mélange d'argile de Borj Chekir et du sable moyen H2F. Les paramètres hydrodynamiques ont été déterminés en utilisant un traceur inerte (fluorescéine). L'étude du transport réactif a montré que si le pourcentage d'argile augmente la rétention du colorant augmente alors que si on augmente le débit d'injection pour un pourcentage d'argile-sable constant la rétention du colorant diminue. Les courbes de sortie ont été ensuite comparées aux résultats numériques d'un modèle 1D de transport réactif, intégrant deux sites d'adsorption réversible et irréversible.

Mots-clés : adsorption-désorption, argile, colorant, réacteur fermé, colonne de percolation

Résumé en anglais

The aim of the work is to study the adsorption-desorption process of an azo dye on natural clay from two Tunisian deposits. The laboratory experiment was conducted in a closed reactor (batch) and percolation column. In the first step, two types of clay were used. The kinetic study shows that the adsorption and desorption follow the pattern of a pseudo first order phenomenon. A Langmuir isotherm is fitted to the adsorption process, while the desorption isotherm is characterised by hysteresis. The adsorption capacity of the Gafsa clay is more pronounced than that of the Borj Chekir clay. The percolation column studies were conducted on a mixture of of Borj Chekir clay and medium sand H2F. Hydrodynamic parameters were determined using an inert tracer (fluorescein). The reactive transport study showed that an increase in clay percentage will increase retention, but, on the other hand when using a constant percentage of the clay-sand mixture, increasing the injection rate will decrease the retention capacity of the mixture.. The output curves were then compared with the numerical results of a 1D reactive transport model incorporating two reversible and irreversible adsorption sites.

Keywords: adsorption-desorption, clay, dye, closed reactor, percolation column