



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N° D'ORDRE : D- /2018

THESE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTORAT EN GENIE DES PROCÉDES
SPECIALITE : GENIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

Par

AGUEDAL Hakim

Etude des propriétés sorptives d'un matériau naturel. Evaluation de son comportement comme barrière réactive dans un sol

Soutenue le **07/05/2018** devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------------|-----------------------|------------|-----------------|
| Président: | BENTOUAMI Abdelhadi | Professeur | UAB. Mostaganem |
| Examineur: | ILIKTI Hocine | Professeur | UST-MB Oran |
| Examineur: | AZIZ Abdallah | Professeur | UAB. Mostaganem |
| Examineur: | DJAFER Abderrahmane | M.C.A | UHB. Chlef |
| Examineur: | MEROUANI Djilali Reda | M.C.A | UAB. Mostaganem |
| Dir. de thèse: | IDDOU Abdelkader | Professeur | UAD. Adrar |

Année 2017/2018

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier, Le bon Dieu le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour mener à bon terme ce travail.

Malgré que je ne le connais pas personnellement, mais sa réputation me suffit pour avoir une pensée particulière à la mémoire de Monsieur le Pr. M. S. OUALI qui était l'initiateur de l'idée de la barrière réactive avec mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur IDDOU Abdelkader de l'Université Ahmed Draïa – Adrar, auquel je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour avoir suggéré un thème aussi passionnant et pertinent.

Mr. IDDOU a accepté de diriger ce travail malgré ses multiples occupations, et a toujours ménagé une attention particulière à ce travail et surtout pour m'avoir laissé une grande liberté dans mon choix tout en étant présent à chaque fois que j'ai eu besoin de lui. Merci d'avoir pris le temps de m'aider au cours de ces années et de m'avoir accompagné dans la maîtrise de mes connaissances. Merci d'avoir été si patient avec moi et de m'avoir aidé dans les moments les plus difficiles. Merci pour votre grandeur scientifique et votre modestie.

Ce travail a été réalisé en alternance au Laboratoire de Valorisation des Matériaux de l'Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, dirigés par le Professeur BENTOUAMI Abdelhadi, et au Centre d'Innovations et de Développement des Biomatériaux Rudolfs Cimdins de l'Université Technique de Riga, dirigés par le Professeur LOCS Janis. Que les directeurs soient assurés de ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur JUHNA Talis Vice-Recteur de la recherche et directeur du laboratoire de recherche sur l'eau à l'Université Technique de Riga pour sa présence, son soutien matériel et surtout ses conseils. Je remercie par l'occasion toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin, à leur manière et à des degrés différents, à l'élaboration et à l'accomplissement de cette thèse : A. SHISHKIN, K. RUBENIS, V. STEPANOVA, Z. IRBE, L. STIPNIECE, I. JURGELANE, J. VECSTAUDZA, M. SOKOLOVA, A. PURA, du Centre d'Innovations et de Développement des Biomatériaux Rudolfs Cimdins de l'Université Technique de Riga.

Un grand merci pour le laboratoire ICG–AIME–UMR Université Montpellier 2 à leurs têtes le Pr. J. C. JUMAS ainsi que Dr. B. FRAISSE et Dr. J. FULLENWARTH pour leur aide précieuse.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse du Pr. V. MIRONOVS au Laboratoire des matériaux poudreux de l'Université Technique de Riga, qu'il en soit remercié.

Je tiens à remercier Pr. A. BENTOUAMI, de l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse ; Sans oublier les examinateurs : Pr. H. ILIKTI de l'université UST-MB Oran, Pr. A. AZIZ de l'Université de Mostaganem, Dr. A. DJAFER de l'Université de Chlef et Dr. D. R. MEROUANI de l'Université de Mostaganem, leur présence apportera un enrichissement certain de ce travail. Leurs commentaires constructifs, leur bon sens et leur expérience ne feront que donner de la valeur à ce travail.

Je tiens à remercier Mme. HENTIT Hafida pour ces conseils et les longues discussions que nous avons abordé ; Mme. DAOUD Meriem Ingénieur au Laboratoire de Valorisation des Matériaux, Mr. Ali BELAROSSI responsable du laboratoire de chimie N°03 à la faculté des Sciences et de la Technologie, ainsi que toute l'équipe du Laboratoire de Valorisation des Matériaux.

Un merci particulier au Recteur de l'Université de Mostaganem Pr. M. BELHAKEM et Mme. S. TEMDI, ainsi qu'à A. BEINAROVICHA de l'Université Technique de Riga pour leur aide en me facilitant les procédures administratives lors de ma formation résidentielle à l'étranger.

Merci au Dr. S. KALLOUM pour son aide en mettant à ma disposition les moyens matériels pour préparer ce tapuscrit.

Je suis reconnaissant à tous mes enseignants qui ont contribué à ma formation en m'apprenant, d'une manière ou d'une autre une lettre ou une phrase, qu'ils trouvent ici le fruit de leur travail.

Ce travail n'aurait jamais été réalisé sans l'encouragement, le soutien moral et affectif, et l'aide de mes parents tout au long de mes études. Je les remercie de m'avoir donné un environnement familial et matériel idéal, de m'avoir enseigné les valeurs essentielles de la vie (humilité, honnêteté, passion et rigueur). Merci d'avoir su me comprendre et me diriger dans les moments les plus difficiles et de m'avoir toujours fait confiance, de m'avoir comblé de votre tendresse et amitié.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

*A la mémoire de mes grands-parents paternels que Dieu
les accueille dans son vaste paradis*

❖ *Mes très chers parents*

❖ *Mon frère Lyes et sa petite famille*

❖ *Mes chères Sœurs Nassima et Samira*

❖ *A tous mes amis et surtout Mahmoud,
Houssam, Ferhat, Hichem, Miloud.*

*A Tous ceux qui
me sont chers*

Sommaire

| | |
|---|-----|
| <i>Liste des figures</i> | I |
| <i>Liste des tableaux</i> | III |
| <i>Listes des symboles, indices et abréviations</i> | IV |
| Introduction | 1 |
| Références bibliographiques | 6 |

Chapitre I : *Synthèse bibliographique*

| | |
|---|----|
| I.1. Adsorption | 11 |
| I.1.1. Définition de l'adsorption | 11 |
| I.1.2. Différents types d'adsorption..... | 12 |
| I.1.3. Processus d'adsorption | 12 |
| I.1.4. Isothermes d'adsorption..... | 13 |
| I.1.5. Cinétique d'adsorption..... | 18 |
| I.1.6. Mode d'adsorption | 20 |
| I.2. Barrière Réactive Perméable | 22 |
| I.2.1. Définitions..... | 22 |
| I.2.2. Différents types de BRP..... | 22 |
| I.2.3. Choix du milieu réactif | 24 |
| I.2.4. Les mécanismes de traitement | 24 |
| I.2.5. Autres techniques de dépollution..... | 27 |
| I.2.6. Implantation des BPR dans le monde | 28 |
| I.2.7. La diatomite comme BRP | 29 |
| I.2.8. Avantages et inconvénients des BRP | 30 |
| Références bibliographiques | 31 |

Chapitre II : *Matériels et Méthodes*

| | |
|--|----|
| II.1. Préparation des matériaux | 36 |
| II.2. Caractérisation des matériaux | 36 |
| II.2.1. Morphologie (MEB) et composition chimique (EDX)..... | 36 |
| II.2.2. Analyse granulométrique..... | 36 |
| II.2.3. Analyse dilatométrique par microscopie de chauffage..... | 37 |
| II.2.4. Analyse spectrale FTIR | 37 |
| II.2.5. Analyse par Diffraction aux RX..... | 38 |
| II.2.6. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et Thermo-Différentielle (ATD)..... | 38 |
| II.2.7. La surface spécifique et le volume des pores | 38 |

| | |
|---|----|
| II.3. Essais d'élimination des colorants en mode batch | 39 |
| II.3.1. Etude de l'adsorption du colorant R-ETL | 40 |
| II.3.2. Régénération des matériaux..... | 41 |
| II.3.3. Plan d'expérience de l'adsorption du colorant BTB-VG | 41 |
| II.4. Essais d'élimination des colorants en mode continu..... | 42 |
| II.4.1. Granulation de la diatomite | 42 |
| II.4.2. Paramètres opératoires en mode continu | 43 |
| II.4.3. Description mathématique en mode Dynamique..... | 44 |
| II.5. Caractérisation des matériaux | 45 |
| II.5.1. Composition chimique élémentaire | 45 |
| II.5.2. Analyse granulométrique..... | 45 |
| II.5.3. Mesure dilatométrique par microscopie de chauffage..... | 47 |
| II.5.4. Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermo-Différentielle | 47 |
| II.5.5. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier | 49 |
| II.5.6. Analyse par diffraction des rayons X | 51 |
| II.5.7. Microscope électronique à balayage..... | 53 |
| II.5.8. Analyse par BET | 53 |
| II.6. Effet d'échantillonnage du matériau | 56 |
| Références bibliographiques | 59 |

Chapitre III : Adsorption des colorants en mode batch

| | |
|---|----|
| III.1. Essais préliminaires d'élimination de SRL-150 | 62 |
| III.1.1. Effet du pH | 62 |
| III.1.2. Effet du temps de contact | 63 |
| III.1.3. Effet de la concentration initiale de SRL-150..... | 64 |
| III.2. Elimination de R-ETL | 65 |
| III.2.1. Effet du pH de la solution | 65 |
| III.2.2. Effet du temps de contact | 66 |
| III.2.3. Effet du rapport Solide/Solution | 70 |
| III.2.4. Effet de concentration initiale | 71 |
| III.2.5. Paramètres thermodynamiques | 74 |
| III.2.6. Régénération des matériaux | 76 |
| III.3. Elimination de BTB-VG | 78 |
| III.3.1. Calcul des paramètres thermodynamiques..... | 78 |
| III.3.2. Relargage et Régénération | 80 |
| Références bibliographique | 82 |

Chapitre IV : Plan d'expérience en utilisant la méthode de Taguchi

| | |
|--------------------------------|----|
| IV.1. Méthode de Taguchi | 84 |
|--------------------------------|----|

| | |
|--|----|
| IV.1.1. Résultats de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise Bezaktiv VG | 85 |
| IV.1.2. Optimisation des paramètres d'adsorption | 86 |
| IV.1.3. Évaluation des effets combinés des facteurs de contrôle..... | 89 |
| IV.2. Analyse de Variance « ANOVA » | 94 |
| IV.3. Confirmation des résultats par la méthode de Taguchi | 95 |
| IV.4. Intervalle de confiance..... | 97 |
| Références bibliographiques | 99 |

Chapitre V : Confection et Application de la Barrière Réactive

| | |
|---|-----|
| V.1. Caractérisation des grains | 101 |
| V.1.1. Microscopie Electronique à Balayage..... | 101 |
| V.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR) | 103 |
| V.1.3. Diffraction des rayons X (DRX) | 104 |
| V.1.4. Surface spécifique et volume des pores (BET) | 105 |
| V.1.5. Sélection des grains de diatomite | 106 |
| V.2. élimination des colorants en mode continu..... | 107 |
| V.2.1. Effet du pH de la solution..... | 107 |
| V.2.2. Effet du débit d'alimentation de la pompe | 109 |
| V.2.3. Effet de la concentration initiale | 111 |
| V.2.4. Effet de la hauteur du lit..... | 114 |
| V.2.5. Application des modelés d'adsorption en mode continu..... | 116 |
| V.3. Conception de la barrière à base de grains de diatomite..... | 119 |
| V.3.1. Temps de séjour et épaisseur de la barrière..... | 122 |
| V.4. Simulation à grande échelle de la barrière réactive | 123 |
| V.4.1. Géométrie et maillage de la barrière | 126 |
| V.4.2. Résultats de la modélisation d'une contamination superficielle | 128 |
| V.4.3. Résultats de la modélisation d'une contamination superficielle verticale | 130 |
| V.4.4. Résultats de la modélisation d'une contamination en profondeur | 132 |
| Références Bibliographiques | 135 |
| Conclusion | 138 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : Phénomène d'adsorption..... | 11 |
| Figure I-2 : Les étapes du mécanisme d'adsorption. | 13 |
| Figure I-3 : Diagrammes des isothermes d'adsorption selon BDDT..... | 16 |
| Figure I-4 : Principe d'une barrière réactive perméable : système mur continu et d'un système entonnoir – porte filtrante. | 23 |
| Figure II-5 : Schéma illustratif des différentes étapes du processus de granulation où : 1. Moteur électrique à vitesse de rotation réglable, 2. Grains de diatomite, 3. Tambour de granulation..... | 43 |
| Figure II-6 : Dispositif expérimental du mode continu en lit fixe. | 44 |
| Figure II-7 : Distribution granulométrique des particules de DB, DH300, DH600 et DH900. | 46 |
| Figure II-8 : Variation du rétrécissement du cylindre de la diatomite brute compactée en fonction de la température. Insérés (a-h) : images des silhouettes des cylindres pendant le chauffage. | 48 |
| Figure II-9 : Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermo-Différentielle de la diatomite brute. | 48 |
| Figure II-10 : Spectres IR des diatomites DB, DH300, DH600 et DH900..... | 50 |
| Figure II-11 : Analyse de diffraction des Rayons X de DB, DH300, DH600 et DH900..... | 52 |
| Figure II-12 : Micrographie électronique à balayage de diatomites (a) DB, (b) DH300 (c) DH600 et (d) DH900. | 54 |
| Figure II-13 : Courbes de distribution de la taille des pores et les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (insérer) d'échantillons de diatomite brute et calcinés. | 55 |
| Figure II-14 : Microscopie électronique à balayage de Dt-100 et Dt-300. | 56 |
| Figure II-15 : Diffractogramme RX de Dt-100 et Dt-300. | 56 |
| Figure II-16 : Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ (inséré) et la courbe de distribution de la taille des pores selon BJH de Dt-100 et Dt-300..... | 57 |
| Figure III-17 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant SRL-150. | 62 |
| Figure III-18 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant SRL-150 et la représentation graphique du modèle cinétique pseudo-second ordre (inséré)..... | 63 |
| Figure III-19 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant SRL-150 et la représentation graphique du modèle isotherme de Freundlich (inséré)..... | 64 |
| Figure III-20 : Influence du pH de la suspension sur la capacité d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900. | 66 |
| Figure III-21 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant R-ELT sur DB, DH300, DH600 et DH900. | 67 |
| Figure III-22 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900 par le modèle pseudo-second ordre. | 69 |
| Figure III-23 : Influence du rapport S/L sur la capacité d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900..... | 70 |
| Figure III-24 : Influence de la concentration initiale sur le processus d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900. | 71 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-25 : Mécanisme d'adsorption en monocouche et multicouche. | 72 |
| Figure III-26 : Modélisation des isothermes d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900 par le modèle BET..... | 74 |
| Figure III-27 : Influence de la température sur les capacités d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900..... | 75 |
| Figure III-28 : Relargage du colorant R-ETL après régénération thermique. | 77 |
| Figure III-29 : Régénération des matériaux DH300, DH600 et DH900..... | 77 |
| Figure III-30 : Application des paramètres optimisés pour l'adsorption de BTB-VG. | 79 |
| Figure III-31 : Régénération des matériaux DH300, DH600 et DH900..... | 80 |
| Figure III-32 : Relargage du colorant R-ETL après régénération thermique. | 81 |
| Figure IV-33 : Effet des facteur de contrôle sur l'adsorption du colorant BTB-VG..... | 88 |
| Figure IV-34 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DB..... | 90 |
| Figure IV-35 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DH300. | 91 |
| Figure IV-36 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DH600. | 92 |
| Figure IV-37 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DH900. | 93 |
| Figure V-38 : Vu macroscopique des grains de diatomite confectionnés. | 101 |
| Figure V-39 : Observation microscopique des grains de diatomite. | 102 |
| Figure V-40 : Spectres Infra-Rouge des grains de diatomite traités à 600 et 1200°C. | 103 |
| Figure V-41 : Diffractogrammes RX des grains de diatomite brute et modifiés. | 104 |
| Figure V-42 : Distribution de la taille de particules et les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (inséré) des grains de diatomite. | 105 |
| Figure V-43 : Caractéristique des grains sélectionnés. | 106 |
| Figure V-44 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite. | 108 |
| Figure V-45 : Effet du débit de l'affluent sur l'adsorption de R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite. | 110 |
| Figure V-46 : Variation de t_b , t_e et $t_{50\%}$ en fonction du débit Q (mL/min) pour R-ETL(a) et BTB-VG(b)..... | 111 |
| Figure V-47 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite. | 113 |
| Figure V-48 : Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption des colorants R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite. | 115 |
| Figure V-49 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant R-ETL. | 118 |
| Figure V-50 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant BTB-VG..... | 118 |
| Figure V-51 : Dispositif expérimentale de la mise en place des grains de diatomite comme barrière dans le sol. | 119 |
| Figure V-52 : Elimination de R-ETL (a) et BTB-VG (b) par la barrière. | 121 |
| Figure V-53 :Géométrie des différentes configurations de conditions aux limites de la barrière (a) diffusion horizontale, (b) diffusion superficielle, (c) diffusion verticale et (d) le maillage. | 127 |
| Figure V-54 : Distribution de R-ETL après : 0, 12, 24, 36, 60 et 120 mois..... | 128 |
| Figure V-55 : Distribution de BTB-VG après : 0, 12, 24, 36, 60 et 120 mois. | 129 |
| Figure V-56 : Distribution de R-ETL après : 0, 12, 24, 36, 48, 60 et 120 mois..... | 130 |
| Figure V-57 : Distribution de BTB-VG après : 0, 12, 24, 36, 48, 60 et 120 mois. | 131 |
| Figure V-58 : Distribution de R-ETL après : 0, 12, 24, 48, 60 et 120 mois..... | 132 |
| Figure V-59 : Distribution de BTB-VG après : 0, 12, 24, 48, 60 et 120 mois. | 133 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau I-1 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées. . | 17 |
| Tableau I-2 : Liste de modèles d'adsorption cinétique et leurs expressions linéarisées. | 19 |
| Tableau I-3 : Liste de modèles d'adsorption en continu et leurs expressions linéarisées. | 21 |
| Tableau I-4 : Récapitulatif des BPR misent en fonction à travers le monde | 28 |
| Tableau II-5 : Paramètre d'adsorption et leurs niveaux de contrôle. | 42 |
| Tableau II-6 : Composition élémentaire chimique de la diatomite brute et traitée. | 46 |
| Tableau II-7 : Paramètres structuraux de la diatomite calcinée à différentes températures. .. | 54 |
| Tableau II-8 : Caractéristiques de la texture de la diatomite avant et après traitement. | 57 |
| Tableau III-9 : Paramètres cinétiques et isothermes d'adsorption du colorant SRL-150 sur Dt-100 et Dt-300. | 65 |
| Tableau III-10 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900. | 68 |
| Tableau III-11 : Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900. | 73 |
| Tableau III-12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant R-ETL. | 76 |
| Tableau III-13 : Calcul des paramètres thermodynamiques pour le colorant BTB-VG. | 78 |
| Tableau IV-14 : Conception expérimentale du tableau orthogonal L27 de Taguchi réalisé pour l'étude de l'adsorption du colorant BTB-VG. | 85 |
| Tableau IV-15 : Réponse moyenne de l'analyse du rapport signal/bruit (S/N) de Taguchi. .. | 87 |
| Tableau IV-16 : Analyse de variance (ANOVA) pour la méthode de Taguchi. | 94 |
| Tableau IV-17 : Valeurs moyennes des quantités adsorbées obtenues à partir de l'étude expérimentale. | 96 |
| Tableau IV-18 : Valeurs prédites et les tests de confirmation par la méthode Taguchi. | 97 |
| Tableau IV-19 : Intervalle de confiance pour la méthode de Taguchi. | 98 |
| Tableau V-20 : Paramètres structuraux des grains de diatomite calcinés. | 106 |
| Tableau V-21 : Effet du pH sur les paramètres de la colonne. | 107 |
| Tableau V-22 : Effet du débit de la pompe sur les paramètres de la colonne. | 109 |
| Tableau V-23 : Effet de la concentration initiale sur les paramètres de la colonne. | 112 |
| Tableau V-24 : Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption de R-ETL et BTB-VG. | 114 |
| Tableau V-25 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant R-ETL. | 116 |
| Tableau V-26 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant BTB-VG. | 117 |
| Tableau V-27 : Paramètres de la Barrière Réactive Perméable dans le sol. | 120 |
| Tableau V-28 : Temps de séjour et l'épaisseur de la barrière calculés à partir des essais en colonne. | 122 |
| Tableau V-29 : Les entrées (inputs) nécessaires pour les modèles d'écoulement de fluide et du transport de soluté. | 125 |

Listes des symboles, indices et abréviations

| Symbole | Désignation | Dimension |
|----------------------|--|---------------------------------------|
| 1/n | Exposant de Freundlich | - |
| A ₀ | Surface initiale du cylindre | mm ² |
| A _t | Surface du cylindre à une température donnée | mm ² |
| A _C | Constante de Clark | - |
| a | Paramètre empirique de Yan | - |
| C _{ads} | Concentration des colorants adsorbés | mg.L ⁻¹ |
| C ₀ | Concentration initiale de l'adsorbat | mg.L ⁻¹ |
| C _{BET} | Constant d'adsorption BET | L.mg ⁻¹ |
| CI _{Qe} | Intervalle de confiance | - |
| C _e | Concentration résiduelle de l'élément à l'équilibre | mg.L ⁻¹ |
| C _{eff} | Concentrations de l'effluent à la sortie de la colonne | mg.L ⁻¹ |
| C _s | Concentration de saturation de la monocouche | mg.L ⁻¹ |
| C _T | Concentration cible | mg.L ⁻¹ |
| C _t | Concentration de l'adsorbat à un temps t | mg.L ⁻¹ |
| D _{DR} | Coefficient de Duninin-Radushkevich | mol ² .K.J ⁻² |
| D | Coefficient de diffusion intra-particulaire | m ² .s ⁻¹ |
| F _{α,1, fe} | Valeur-F à un niveau de confiance de 95% | - |
| f _e | Erreur du degré de liberté | - |
| FS | Facteur de Sécurité | - |
| R | Rendement d'élimination | % |
| G° | Energie de Gibbs ou Enthalpie libre | KJ.mol ⁻¹ |
| H° | Enthalpie | KJ/mol ⁻¹ |
| K _{AB} | Constante du taux d'adsorption de Adams–Bohart | L.h ⁻¹ .mg ⁻¹ |
| k _{1p} | Constante cinétique du pseudo-premier ordre | mg.g ⁻¹ .min ⁻¹ |
| k _{2p} | Constante cinétique de pseudo-second ordre | mg.g ⁻¹ .min ⁻¹ |
| K _d | Coefficient de distribution | cm ³ .g ⁻¹ |
| K _F | Constante de Freundlich | mg.g ⁻¹ |
| K _L | Constante de Langmuir | L.mol ⁻¹ |
| k _p | Constante de la diffusion intra-particulaire | mg.g ⁻¹ .min ⁻¹ |
| K _{Th} | Constante de vitesse de Thomson | L.h ⁻¹ .mg ⁻¹ |
| k _{YN} | Constante cinétique de Yoon-Nelso | min ⁻¹ |
| M | Quantité de l'adsorbant dans la colonne | g |
| m | Quantité de l'adsorbant | g |
| m _{totale} | Quantités totales des colorants passées à travers la colonne | mg |

| | | |
|-----------------------|---|---------------------------------------|
| N_0 | Concentration de saturation | mg.L ⁻¹ |
| N | Nombre de mesures effectuées | - |
| q_0 | Capacité d'adsorption | mg.g ⁻¹ |
| Q_e | Quantité adsorbée à l'équilibre | mg.g ⁻¹ |
| Q_{totale} | Quantité totale des colorants adsorbée | mg.g ⁻¹ |
| q_{ei}^{cal} | Quantité adsorbée à l'équilibre calculée | mg.g ⁻¹ |
| q_{ei}^{exp} | Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale | mg.g ⁻¹ |
| Q | Débit volumétrique | L.h ⁻¹ |
| Q_{max} | Capacité maximale d'adsorption | mg.g ⁻¹ |
| Q_t | Quantité adsorbée à un temps t | mg.g ⁻¹ |
| Q_s | Capacité de saturation théorique d'isotherme BET | mg.g ⁻¹ |
| r | Rayon des particules en supposant une géométrie sphérique | m |
| r_C | Constante cinétique de Clark | |
| R | Constante des gaz parfait | J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| R^2 | Coefficient de corrélation | - |
| S° | Entropie | KJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| S_{BET} | Surface spécifique | m ² .g ⁻¹ |
| S/N | Rapports signal/bruit de la méthode de Taguchi | Db |
| T_{dof} | Degré total de liberté | - |
| T_{pore} | Taille moyenne des pores | nm |
| T | Température | °C ou K |
| t | Temps de contact et temps de service de la colonne | min |
| $t_{\text{séj}}$ | Temps de séjour | min |
| t_{total} | Temps de filtration total | min |
| U_0 | Vitesse d'écoulement linéaire | cm.min ⁻¹ |
| V | Volume de la solution en mode batch | L |
| V_e | Erreur de la variance | - |
| V_{eff} | Volume de l'effluent | mL |
| V_{pore} | Volume des pores | cm ³ .g ⁻¹ |
| Y_i | Réponse expérimentale | - |
| Z | Hauteur du lit | cm |
| α | Niveau de signification | - |
| τ | Temps requis de 50% de percée | min |
| v | Vitesse de l'écoulement des eaux souterraines | m.s ⁻¹ |

Résumé

Les eaux souterraines sont une source non négligeable des eaux propres à la consommation. La raréfaction des réserves disponibles, de même que la dégradation de la qualité physico-chimique des eaux de surface ou souterraines, constituent des risques importants pour la santé humaine et l'environnement. Afin de contribuer à une meilleure gestion des ressources en eaux la protection de ces eaux est donc une nécessité qu'il faudra tenir en compte.

L'objectif principal de ce travail s'inscrit dans le cadre de la protection des eaux souterraine par la mise en place de barrières réactives perméables. Ces barrières empêchent la diffusion des polluants à travers les différentes couches de sol. L'élimination de deux colorants industriels, pris comme modèles de pollution, en mode batch, par la diatomite brut et modifiée, a permis de dégager des résultats qui nous ont permis en premier lieu de proposer un plan d'expérience et ensuite de passer à l'autre mode d'élimination : le mode dynamique. L'étude en dynamique nous a montré qu'il était nécessaire de changer la forme du matériau en le modifiant sous forme de granulés. Pour mieux contrôler la barrière proposée, il était important de la figer dans une structure inerte. L'intégration de cette barrière dans le sol et les essais d'infiltration des polluants nous ont permis de proposer une simulation pour une extrapolation à grande échelle.

Mots clés : Eaux souterraines, Pollution, Diatomite, Barrières, Adsorption.

Abstract:

Groundwater is a non-negligible source of water suitable for consumption. The scarcity of available reserves, as well as the degradation of the physicochemical quality of surface or ground water, pose significant risks to human health and the environment. In order to contribute to better management of water resources, the protection of these waters is a necessity which must be taken into account.

The main aim of this work is the protection of groundwater by the implementation of permeable reactive barriers. These barriers prevent the diffusion of pollutants through the different layers of soil. The removal of two industrial dyes, taken as models of pollution, in batch mode, by the raw and modified diatomite, has made it possible to obtain results which allowed us first to propose an experiment plan and then to switch on to the other mode of elimination: the dynamic mode. The dynamic study showed us that it was necessary to change the shape of the material by modifying it in the form of granules. To better control the proposed barrier, it was important to fix it in an inert structure. The integration of this barrier into the soil and the pollutant infiltration tests allowed us to propose a simulation for a large-scale extrapolation.

Keywords : Groundwater, Pollution, Diatomite, Barriers, Adsorption.

ملخص:

المياه الجوفية هي مصدر لا يستهان به من المياه القابلة للاستهلاك. كما أن ندرة الاحتياطيات المتاحة، وأيضاً تدهور النوعية الفيزيوكيميائية للمياه السطحية والجوفية، تشكل مخاطر كبيرة على صحة الإنسان والبيئة. ومن أجل المساهمة في تحسين إدارة الموارد المائية، فإن حماية هذه المياه ضرورة لا بد من أخذها في عين الاعتبار.

ويكمن الهدف الرئيسي لهذا العمل في إطار حماية المياه الجوفية من خلال إقامة حواجز تفاعلية و نفوذة. منع هذه الحواجز من تسرب الملوثات عبر مختلف طبقات التربة. تم اختيار اثنين من الملونات الصناعية، كنموذج لإزالة التلوث في الوضع الساكن، باستخدام الدياتوميت الخام والمعدل، وقد حددت النتائج التي سمحت لنا أولاً من اقتراح خطة التجربة ومن ثم الانتقال إلى طريقة أخرى من القضاء: الوضع المستمر. وأظهرت لنا هذه الدراسة أنه كان من الضروري تغيير شكل المادة عن طريق تعديله في شكل حبيبات. ولتحكم أفضل في الحاجز المقترح، كان من المهم إدراجه في بنية خاملة. وقد سمح لنا دمج هذا الحاجز في التربة واختبارات تسرب الملوثات باقتراح محاكاة لإسقاطات على نطاق واسع.

الكلمات المفتاحية: المياه الجوفية، التلوث، الدياتوميت، الحواجز، الامتزاز.

Introduction

Les eaux souterraines sont une source non négligeable des eaux propres à la consommation. La contribution de ces eaux est vitale ; environ de deux milliards de personnes dépendent directement des aquifères, et 40% de la nourriture mondiale est produite par une agriculture irriguée qui repose largement sur les eaux souterraines (Thiruvengkatachari et al. 2008). La qualité de cette ressource à l'échelle mondiale a été sérieusement menacée en raison de leur exposition à un large spectre de contaminants émanant de diverses sources associé à plusieurs activités humaines telles que : l'exploitation minière et pétrolière, l'industrie métallurgique, l'industrie de pigments et de tannage, les décharges publique, les activités agricoles...etc. La pollution de ces eaux limite leur utilisation et par conséquent cette ressource est sujette à l'abondons (Tase 1998; Obiri-Nyarko et al. 2014).

Les colorants, par exemple, sont représentés par plus de 10.000 types chimiquement différents et plus de 0,7 million de tonnes de colorants synthétiques sont produits chaque année (Bayramoglu and Yakup Arica 2007; Mahmoodi et al. 2011). Les colorants sont largement utilisés dans les industries : textile, de tannage, des pâtes à papier, d'imprimerie, des produits cosmétiques, d'alimentations, de peinture...etc. Cette utilisation intensive des colorants a produit d'énormes volumes d'effluents colorés incontrôlables, et pose des problèmes de gestion. Ces substances rejetées présentent une résistance, vue leur structure chimique complexe qui les rend non biodégradables (Wang et al. 2006). Il est par ailleurs, important de constater que leur présence est visible même à de faibles concentrations.

Aujourd'hui le traitement des eaux provenant de ces industries est devenu l'un des problèmes les plus difficiles à résoudre, surtout qu'environ 15% des colorants synthétiques produits par an, sont perdus au cours de la production (Mahmoodi and Arami 2008). La nature non-biodégradable des colorants et leur photo-stabilité compliquent le choix de la méthode la plus appropriée pour leur traitement (Mahmoodi and Arami 2008; Mahmoodi and Arami 2009). Cette grande persistance augmente les possibilités d'infiltration et de diffusion de ces substances dans le sous-sol mettant en péril la qualité originelle des eaux souterraines.

La protection de ces eaux est donc une nécessité. Pour cela, de nombreuses technologies ont été développées pour assainir efficacement les eaux souterraines contaminées.

Parmi les technologies conventionnelles les plus couramment utilisées les méthodes de pompage et de traitement ex situ. Ces systèmes consistent à extraire l'eau souterraine contaminée à la surface. Cette eau traitée sera par la suite réintroduite dans le sous-sol. Cette technique est coûteuse et inefficace la plupart du temps pour enlever suffisamment de contaminants pour restaurer les eaux souterraines aux normes de l'eau potable dans des délais acceptables (Faisal and Ahmed 2015). Le traitement ou l'assainissement in situ est une stratégie alternative pour nettoyer l'aquifère sans retrait des eaux souterraines. Il existe un certain nombre de méthodes de traitement in situ différentes, telles que l'électrocinétique, la fixation et l'oxydation chimique et la bio-remédiation (National Research Council 1994). Le succès des méthodes de traitement in situ dépendent de divers facteurs. La nécessité des apports d'énergie et/ou des produits chimiques augmente les coûts d'investissement et conduit à la production de sous-produits toxiques (Reddad et al. 2002b).

Les objectifs de nettoyage ont rarement été atteints avec ces techniques, vus la complexité géochimique et hydrogéologique des sites, de l'aquifère et des caractéristiques des contaminants (Ranjbar et al. 2017).

Durant les trois dernières décennies, beaucoup de recherches ont été orientées vers le développement de nouvelles techniques d'assainissement des eaux souterraines. Les Barrières Réactives Perméables « Permeable Reactive Barriers » (PRB) sont l'une des technologies innovantes utilisées pour l'assainissement in situ des eaux souterraines contaminées (USEPA 2002). Le concept de la PRB implique la mise en place d'un milieu réactif perpendiculaire à la trajectoire potentielle de l'eau souterraine contaminée. Comme le panache des contaminants migre passivement dans le sol sous l'influence du gradient hydraulique naturel, les contaminants dans le panache réagissent avec les milieux conduisant à leur transformation et/ou dégradation en composés moins nocifs ou leur fixation à la surface des matériau réactif (Obiri-Nyarko et al. 2014).

Les problèmes majeurs liés à l'utilisation de la PRB qui affectent significativement l'efficacité de dépollution, sont la diminution de l'efficacité des matériaux réactifs et le colmatage de la PRB. Pour cela, la sélection du milieu réactif ainsi que sa disposition jouent un rôle important. Les matériaux fréquemment utilisés en tant que milieux réactifs et adsorbants sont : le Fer à valence zéro, le charbon actif et la zéolite (Mumford et al. 2015). Malgré l'efficacité de ces matériaux, ils présentent l'inconvénient d'avoir des coûts de synthèse élevés et une disponibilité limitée.

La technique d'adsorption peut être aussi à l'origine d'un procédé de dépollution techniquement fiable et surtout économiquement rentable d'une part, et d'autre part elle peut permettre l'élimination d'une large gamme de polluants tels que les métaux lourds (Reddad et al. 2002a) et les colorants (Yang et al. 2011). Dans ce contexte, plusieurs travaux scientifiques ont été menés ces dernières années en expérimentant une variété d'adsorbants potentiels ; parmi lesquels, on cite les charbons actifs développés à base de matériaux de différentes origines : noyaux de datte (Ashour 2010), pelures d'orange (Fernandez et al. 2014), noyaux d'olives (Aziz et al. 2009), algues : d'eau douce et d'eau de mer (Iddou et al. 2011; Kousha et al. 2012; Devi et al. 2015), coquilles des moules (El Haddad et al. 2014a; El Haddad et al. 2014b), croûte de pastèque (Lakshmiathy et al. 2015), sous-produits agricoles (Noreen and Bhatti 2013; Bhatti and Nausheen 2014; Chebli et al. 2015) et les déchets industriels comme les boues des stations d'épuration (Iddou and Ouali 2005; Iddou and Ouali 2008). D'autres recherches se sont orientées vers l'utilisation de bactéries, de levures et de champignons (Iddou and Ouali 2006; Russo et al. 2010; Djafer et al. 2014; Kelewou et al. 2014; Noureddine et al. 2017) et les matériaux minéraux tels que les argiles (Lian et al. 2009; Sales et al. 2013; Abidi et al. 2015) et la diatomite (Aguedal et al. 2017; Aguedal et al. 2018; Aguedal et al. 2018). Cette dernière, est une roche légère, blanche pâle, issue de la sédimentation des coquilles des diatomées, présente une granulométrie comprise entre 10 à 200 μm (Yuan et al. 2010). Elle est constituée principalement de la silice amorphe hydratée ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) (Liu et al. 2014). Grâce aux propriétés que présente la diatomite, notamment une structure très poreuse, faible densité, grande surface spécifique et une faible conductivité thermique, la diatomite est utilisée avec succès comme adsorbant dans le domaine de traitement des eaux polluées par diverses espèces chimiques telles que les métaux lourds (Ye et al. 2015) et les colorants (Sheshdeh et al. 2014). Elle possède également un excellent potentiel de filtration et d'élimination de la turbidité (Danil de Namor et al. 2012; Wang et al. 2015).

L'objectif principal de ce présent travail s'inscrit dans le contexte environnemental, en particulier dans la protection et la préservation des nappes phréatiques. La grande disponibilité et l'abondance de la diatomite en Algérie, nous a incité à la valoriser entant que Barrières Perméables Réactives.

Pour mener notre étude pratique, deux volets se dégagent : le premier s'intéressera à l'évaluation des capacités d'adsorption de la diatomite brute et modifiée vis-à-vis de trois colorants textiles : Orange Bezaktiv (SRL-150), Rouge Bemacid ETL (R-ETL) et Bleu Turquoise Bezaktiv VG (BTB-VG) utilisés dans l'industrie SOITEX de Tlemcen et le deuxième, concernera la mise en place d'une Barrière Réactive Perméable à base de ce même matériau dans un sol pour étudier son comportement vis-à-vis des colorants R-ETL et BTB-VG.

Ce travail est globalement présenté en cinq chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présente les notions de base théoriques de l'adsorption. Il se focalise notamment sur les différents modes d'adsorption et les modèles théorique utilisés dans l'évaluation des relations des équilibres et des cinétiques d'adsorption. Aussi, on présentera une revue bibliographique sur les Barrières Réactives Perméables. Il s'agit dans ce cas de définir la technique et ses différentes configurations ainsi que les facteurs influençant leur fonctionnement. Les matériaux réactifs utilisés et les mécanismes de rétention des polluants ont été aussi abordés.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux matériels et méthodes mis en œuvre dans le cadre du travail expérimental réalisé au laboratoire. Il s'agit d'abord d'une description détaillée sur la préparation des matériaux et leur caractérisation : physique et morphologique (Granulométrie laser et Microscopie de chauffage, MEB et BET), chimique et minéralogique (EDX, FTIR DRX et ATG/ATD). Ensuite, on présentera les différents protocoles opératoires utilisés. Les résultats et la discussion de la caractérisation sera intégrée dans ce chapitre.

- ❖ Le troisième chapitre présentera les résultats des essais d'adsorption des colorants en mode batch. L'effet des différents paramètres, tels que : le pH de la solution, le temps de contact, le rapport solide/solution, la concentration initiale et la température du milieu qui affectent le processus d'élimination des colorants, sont discutés.
- ❖ L'établissement d'un plan d'expérience en utilisant la méthode de Taguchi a fait l'objet du quatrième chapitre. Cette étude a permis, d'une part d'optimiser et de mettre en évidence les principaux paramètres qui ont un effet significatif sur le processus d'adsorption des colorants, et d'autre part elle nous permet de réduire le nombre d'expériences.
- ❖ Le cinquième chapitre est dédié à l'étude de la valorisation de la diatomite transformée en grains comme technique de dépollution in-situ ; en l'occurrence entant que Barrière Réactive Perméable. Cette technologie de dépollution requiert certaines condition telles que les caractéristiques suivantes : une perméabilité suffisante afin d'assurer l'écoulement de l'eau vers le sous-sol et une réactivité afin de garantir la rétention des polluants. Le travail s'achève par une simulation numérique en utilisant le logiciel COMSOL v 4.4 de différentes possibilités d'emplacement de la barrière sur terrain.

En dernier, une conclusion fera la synthèse de cette étude en rassemblant les résultats les plus pertinents.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abidi N, Errais E, Duplay J, et al (2015) Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *J Clean Prod* 86:432–440. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.08.043
- Aguedal H, Hentit H, Merouani DR, et al (2017) Improvement of the sorption characteristics of diatomite by heat treatment.
- Aguedal H, Iddou A, Aziz A, et al (2018a) Effect of thermal regeneration of diatomite adsorbent on its efficacy for removal of dye from water. *Int J Environ Sci Technol*. doi: 10.1007/s13762-018-1647-5
- Aguedal H, Iddou A, Locs J (2018b) Optimization of the Adsorption Process of Bezaktiv Turquoise Blue « VG » Textile Dye onto Diatomite Using the Taguchi Method. *762:81–86*. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.762.81
- Ashour SS (2010) Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits. *J Saudi Chem Soc* 14:47–53. doi: 10.1016/j.jscs.2009.12.008
- Aziz A, Ouali MS, Elandaloussi EH, et al (2009) Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 163:441–447. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.117
- Bayramoglu G, Yakup Arica M (2007) Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128” using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*. *J Hazard Mater* 143:135–143. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.002
- Bhatti HN, Nausheen S (2014) Equilibrium and kinetic modeling for the removal of Turquoise Blue PG dye from aqueous solution by a low-cost agro waste. *Desalin Water Treat* 1–11. doi: 10.1080/19443994.2014.927799
- Chebli D, Bouguettoucha A, Mekhalef T, et al (2015) Valorization of an agricultural waste, *Stipa tenassicima* fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red. *Desalin Water Treat* 54:245–254. doi: 10.1080/19443994.2014.880154
- Danil de Namor AF, El Gamouz A, Frangie S, et al (2012) Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J Hazard Mater* 241–242:14–31. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.030
- Devi S, Murugappan A, Rajesh Kannan R (2015) Sorption of Reactive blue 19 onto freshwater algae and seaweed. *Desalin Water Treat* 54:2611–2624. doi: 10.1080/19443994.2014.902333

- Djafer A, Kouadri Moustefai S, Iddou A, Si Ali B (2014) Study of bimacid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells. *Desalin Water Treat* 52:7723–7732. doi: 10.1080/19443994.2013.833866
- El Haddad M, Regti A, Laamari MR, et al (2014a) Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* 45:533–540. doi: 10.1016/j.jtice.2013.05.002
- El Haddad M, Regti A, Slimani R, Lazar S (2014b) Assessment of the biosorption kinetic and thermodynamic for the removal of safranin dye from aqueous solutions using calcined mussel shells. *J Ind Eng Chem* 20:717–724. doi: 10.1016/j.jiec.2013.05.038
- Faisal a. a. H, Ahmed MD (2015) Removal of copper ions from contaminated groundwater using waste foundry sand as permeable reactive barrier. *Int J Environ Sci Technol* 12:2613–2622. doi: 10.1007/s13762-014-0670-4
- Fernandez ME, Nunell GV, Bonelli PR, Cukierman AL (2014) Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crops Prod* 62:437–445. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.015
- Iddou A, Hadj Youcef M, Aziz A, Ouali MS (2011) Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *J Saudi Chem Soc* 15:83–88. doi: 10.1016/j.jscs.2010.10.007
- Iddou A, Ouali MS (2008) Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 66:240–245. doi: 10.1016/j.colsurfb.2008.06.018
- Iddou A, Ouali MS (2006) Removal of nickel (II) by *Penicillium chrysogenum* and *Aspergillus niger* biomass. *J Saudi Soc* 10:331–338.
- Iddou A, Ouali S (2005) Étude de l'élimination de Cr (VI) par une boue biologique après épandage. *Water Qual Res J Canada* 40:184–190.
- Kelewou H, Merzouki M, Lhassani A (2014) Biosorption of textile dyes Basic Yellow 2 (BY2) and Basic Green 4 (BG4) by the live yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *J Mater Environ Sci* 5:633–640.
- Kousha M, Daneshvar E, Sohrabi MS, et al (2012) Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *Chem Eng J* 192:67–76. doi: 10.1016/j.cej.2012.03.057

- Lakshmipathy R, Reddy NA, Sarada NC (2015) Optimization of brilliant green biosorption by native and acid-activated watermelon rind as low-cost adsorbent. *Desalin Water Treat* 54:235–244. doi: 10.1080/19443994.2013.879082
- Lian L, Guo L, Wang A (2009) Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions. *Desalination* 249:797–801. doi: 10.1016/j.desal.2009.02.064
- Liu Y, Scharf D, Graule T, Clemens FJ (2014) Granulation processing parameters on the mechanical properties of diatomite-based porous granulates. *Powder Technol* 263:159–167. doi: 10.1016/j.powtec.2014.04.094
- Mahmoodi NM, Arami M (2008) Modeling and Sensitivity Analysis of Dyes Adsorption onto Natural Adsorbent from Colored Textile Wastewater. *J Appl Polym Sci* 109:4044–4048. doi: 10.1002/app
- Mahmoodi NM, Arami M (2009) Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis. *Chem Eng J* 146:189–193. doi: 10.1016/j.cej.2008.05.036
- Mahmoodi NM, Hayati B, Arami M, Lan C (2011) Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Desalination* 268:117–125. doi: 10.1016/j.desal.2010.10.007
- Mumford KA, Powell SM, Rayner JL, et al (2015) Evaluation of a permeable reactive barrier to capture and degrade hydrocarbon contaminants. *Environ Sci Pollut Res* 22:12298–12308. doi: 10.1007/s11356-015-4438-2
- National Research Council (1994) *Alternatives for Ground Water Cleanup*. National Academy Press, Washington
- Noreen S, Bhatti HN (2013) Fitting of equilibrium and kinetic data for the removal of Novacron Orange P-2R by sugarcane bagasse. *J Ind Eng Chem* 20:1684–1692. doi: 10.1016/j.jiec.2013.08.017
- Noureddine N, Benhammadi S, Kara F, et al (2017) Purification of contaminated water with chromium (VI) using *Pseudomonas aeruginosa*.
- Obiri-Nyarko F, Grajales-Mesa SJ, Malina G (2014) An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere* 111:243–259. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.112

- Ranjbar E, Ghiassi R, Akbary Z (2017) Lead removal from groundwater by granular mixtures of pumice, perlite and lime using permeable reactive barriers. *Water Environ J* 31:39–46. doi: 10.1111/wej.12223
- Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P (2002a) Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Environ Sci Technol* 36:2067–2073. doi: 10.1021/es0102989
- Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Pierre LC (2002b) Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent : Kinetic and equilibrium studies. *Environ Sci Technol* 36:2067–2073.
- Russo ME, Natale F Di, Prigione V, et al (2010) Adsorption of acid dyes on fungal biomass : Equilibrium and kinetics characterization. *Chem Eng J* 162:537–545. doi: 10.1016/j.cej.2010.05.058
- Sales PF de, Magriotis ZM, Rossi MA de LS, et al (2013) Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. *J Environ Manage* 128:480–488. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.05.035
- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, et al (2014) Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* 45:1792–1802. doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.020
- Tase N (1998) Groundwater contamination in cambodia. *Assessment* 20:15–20.
- Thiruvengkatachari R, Vigneswaran S, Naidu R (2008) Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *J Ind Eng Chem* 14:145–156. doi: 10.1016/j.jiec.2007.10.001
- USEPA (2002) Field Applications of In Situ Remediation Technologies: Permeable Reactive Barriers. US Environ Prot Agency ,Office Solid Waste Emerg Response, Washingt DC, 1–122.
- Wang B, de Godoi FC, Sun Z, et al (2015) Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles. *J Colloid Interface Sci* 438:204–211. doi: 10.1016/j.jcis.2014.09.064
- Wang Y, Mu Y, Zhao QB, Yu HQ (2006) Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. *Sep Purif Technol* 50:1–7. doi: 10.1016/j.seppur.2005.10.012

- Yang Y, Wang G, Wang B, et al (2011) Biosorption of Acid Black 172 and Congo Red from aqueous solution by nonviable *Penicillium* YW 01: Kinetic study, equilibrium isotherm and artificial neural network modeling. *Bioresour Technol* 102:828–834. doi: 10.1016/j.biortech.2010.08.125
- Ye X, Kang S, Wang H, et al (2015) Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *J Hazard Mater* 289:210–218. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.052
- Yuan P, Liu D, Fan M, et al (2010) Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. *J Hazard Mater* 173:614–621. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.129

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. ADSORPTION

Le terme "adsorption" a été proposé pour la première fois par Kayzer en 1881. Mais avant, Fontana en 1777 a constaté que le charbon fraîchement calciné et refroidi avait la propriété de capter plusieurs fois son volume de gaz. Par la suite, à la fois Scheele et Fontana appliquèrent le mot absorption pour décrire cette capacité de rétention qu'ils ont découvert. En raison des similitudes sémantiques entre les deux termes adsorption et absorption, McBain, en 1909 (Gregg and Sing 1982) a proposé d'utiliser le terme sorption pour englober ces deux phénomènes (Worch 2012).

L'adsorption est parmi les méthodes conventionnelles les plus développées dans le domaine de la dépollution des eaux, elle est considérée comme un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques.

I.1.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le principe de ce procédé repose sur un transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques, appelés adsorbat, et une phase solide, appelé adsorbant. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané, qui se produit dès qu'un gaz ou un liquide est mis en contact avec une surface solide. A la surface de ce dernier des forces non compensées qui dépendent à la fois de la surface de l'adsorbant et les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce procédé est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations, mais ses principaux inconvénients résident dans la compétition qui s'exerce entre les molécules de tailles différentes et le prix relativement élevé des matériaux usités et de leur régénération (Reungoat 2007).

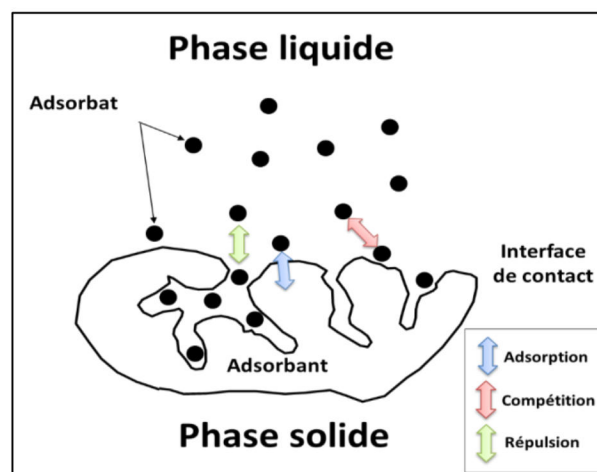


Figure I-1 : Phénomène d'adsorption.

I.1.2. Différents types d'adsorption

La nature des liaisons formées (interactions adsorbat-adsorbant) ainsi que la quantité d'énergie libérée lors du processus d'adsorption, d'un polluant à la surface d'un solide, permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

I.1.2.1. Adsorption physique (physisorption)

Au cours de l'adsorption physique, la fixation de l'adsorbat se fait essentiellement par des forces intermoléculaires de faible énergie de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol, telles que les forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène, complétée par diverses interactions électrostatiques (Joseph 2009). Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures et elle correspond à un processus rapide et réversible. Dans ce type d'adsorption les molécules peuvent s'adsorber sur plusieurs couches (adsorption en multicouches) et sans modification de la structure moléculaire (Gherbi 2008).

I.1.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène lent et irréversible, caractérisé principalement par des potentiels d'interaction élevés, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées (dépassants les 80 kJ/mol), approchant souvent des valeurs de liaison chimique (ioniques ou covalentes). En chimisorption les molécules/ions s'adsorbent sur des localisations bien précises sur la surface de l'adsorbant, cette formation d'un lien chimique entre l'adsorbat et le site actif spécifique sur la surface, implique un degré substantiel de transfert ou de partage d'électrons (Errais 2011). Contrairement à la physisorption, la chimisorption se fait uniquement sur la première couche liée à la surface adsorbante (adsorption en monocouche) les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption (Barka 2008).

Et en effet, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile.

I.1.3. Processus d'adsorption

Le transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la phase solide (adsorbant) se déroule généralement en quatre étapes intervenant chacune dans l'expression de la vitesse de diffusion :

- **Etape 1 (Très rapide)** : Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe (eau libre) vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant (eau liée) : Transfert de masse externe (par advection et dispersion).
- **Etape 2 (Rapide)** : Diffusion extra-granulaire de l'adsorbat (transfert du soluté à travers le film liquide (eau liée) vers la surface des grains).
- **Etape 3 (Lente)** : Transfert intra-granulaire de l'adsorbat (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface externe des graines vers les sites actifs).
- **Etape 4 (Très rapide)** : Interaction de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant situant sur la surface développée des pores internes de ce dernier (c'est l'adsorption).

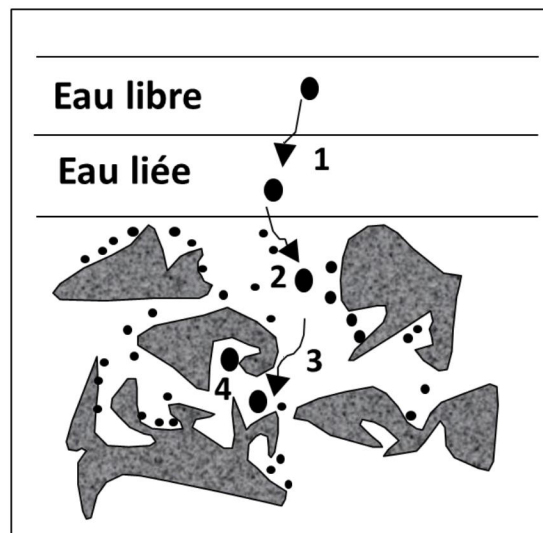


Figure I-2 : Les étapes du mécanisme d'adsorption.

I.1.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption se sont des courbes expérimentales qui décrivent, à une température constante, les relations et les variations existantes à l'équilibre d'adsorption entre la quantité des ions/molécules adsorbés par unité de masse d'adsorbant et la concentration en soluté dans un solvant donné. Sachant que les systèmes adsorbat-adsorbant ne se comportent pas de la même manière et les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. L'allure de ces courbes permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu. Plusieurs isothermes d'adsorption expérimentale peuvent être distinguées en fonction des conditions physico-chimiques des interactions adsorbat-adsorbant.

La littérature recense deux types de classification des isothermes d'adsorption :

- Classification Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) (Brunauer et al. 1940), développée principalement pour les gaz et qui s'est avérée efficace pour les systèmes liquide-solide ;
- Classification de Giles et al., 1974 pour les solutions à faibles concentrations.

L'isotherme d'adsorption (Figure I-3 (a)), est décrite par la loi de Henry, où la quantité adsorbée augmente linéairement avec la pression partielle. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Cela implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules du soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbant en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich (Figure I-3 (b)) concerne des matériaux présentant des surfaces hétérogènes avec des régions de forte et faible affinité d'adsorption. Les molécules s'adsorbent premièrement sur les régions de forte affinité, ce qui explique l'élévation brusque de l'isotherme, et puis occupent les régions de faible affinité d'adsorption due aux forces de répulsion latérales entre les molécules adsorbées (Freundlich 1906).

L'isotherme de Langmuir (Figure I-3 (c)) est une isotherme caractéristique de type I dans la classification BDDT. L'isotherme représente une élévation rapide qui s'approche asymptotiquement d'une valeur maximale lorsque la pression de vapeur augmente, indiquant l'achèvement de l'adsorption monocouche. En raison des forces négligeables d'attraction des molécules adsorbées, l'adsorption de molécules multicouches n'est pas possible. Ce comportement est rarement observé pour les gaz, par contre, il est bien observé pour les matériaux poreux lorsque leurs pores deviennent saturés (Langmuir 1917).

L'isotherme de BET ou Type II (Figure I-3 (d)), est plus fréquemment rencontrée pour l'adsorption des gaz. Elle désigne une adsorption physique multicouche réversible et non restrictive sur des solides non poreux ou macroporeux, présentant un point d'inflexion qui est attribué à la formation d'une monocouche. Après l'adsorption monocouche, une augmentation supplémentaire de la pression partielle entraînera une adsorption importante et est suivie d'une couverture multicouche. Cela est produit quand l'adsorbant présente une attraction plus forte que les attractions intermoléculaires de l'adsorbant (Brunauer et al. 1940).

L'isotherme de Type III est aussi représentée par BET (Figure I-3 (e)), elle est caractérisée par une convexité tournée vers l'axe des abscisses (dans ce cas la pression partielle). Cette forme est observée dans des situations telles que l'interaction adsorbat-adsorbant est faible par rapport aux interactions adsorbat-adsorbat, mais suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'accumuler à la surface de l'adsorbant. Lorsque la surface est complètement recouverte par l'adsorbat, l'interaction adsorbat-adsorbat conduirait à un processus d'adsorption très rapide, à mesure que la pression partielle augmente (Brunauer et al. 1940).

L'isotherme de Type IV (Figure I-3 (f)) est analogue à l'isotherme de type II, elle présente une première inflexion comme si une monocouche tend à se former. Cette isotherme est couramment présentée par de nombreux adsorbants industriels mésoporeux (Gregg et al., 1982), dont la couverture de surface monocouche des parois des pores est suivie par une condensation capillaire ou un remplissage de pores. L'adsorption cesse, une fois que tous les pores sont complètement remplis.

L'isotherme de Type V (Figure I-3 (g)) est communément observée pour les adsorbants qui ont une surface plane et homogène. La partie initiale de cette isotherme est semblable à celle de type III. Dans ce cas, l'adsorbat interagit préférentiellement avec la monocouche qu'avec la surface adsorbante en raison de la faible interaction d'adsorption entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Une isotherme à haute affinité (Figure I-3 (h)) est typique à des interactions d'adsorption très fortes.

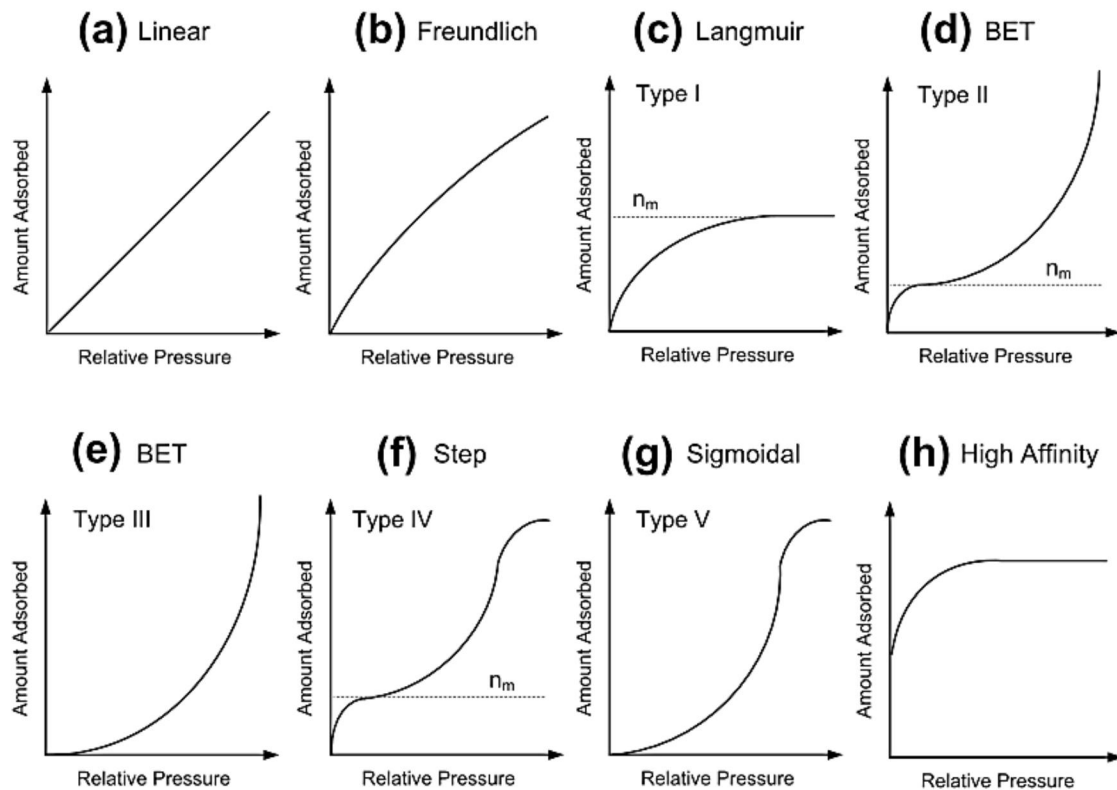


Figure I-3 : Diagrammes des isothermes d'adsorption selon BDDT.
(Naderi 2014)

Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption consiste à décrire dans une plage étendue de concentration et de température, des résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques et vise à dégager des paramètres permettant de comparer l'efficacité de différents matériaux. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et les principaux modèles sont : décrits dans le Tableau I-1 (Foo and Hameed 2010).

Tableau I-1 : Liste des modèles d'isothermes d'adsorption et leurs expressions linéarisées.

| Isotherme d'adsorption | Equation non linéaire | Equation linéaire | Références |
|-------------------------------|--|--|---------------------------------|
| Freundlich | $Q_e = K_F (C_e)^{1/n}$ | $\ln Q_e = \ln K_F + n^{-1} \ln C_e$ | (Freundlich 1906) |
| Langmuir | $Q_e = (Q_{max} K_L C_e) / (1 + K_L C_e)$ | $C_e/Q_e = (1/K_L Q_{max}) + (C_e/Q_{max})$ | (Langmuir 1917) |
| Dubinin–Radushkevich | $Q_e = Q_{max} \exp(-D_{DR} \varepsilon^2)$ $\varepsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$ | $\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_{ad} \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln (1 + C_e^{-1})$ | (Dubinin and Radushkevich 1947) |
| BET | $Q_e = \frac{Q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e/C_s)]}$ | $\frac{C_e}{Q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{Q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) C_e}{Q_s C_{BET} C_s}$ | (Ebadi et al. 2009) |

I.1.5. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Donc la cinétique décrit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et celui fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi des interactions adsorbat-adsorbant (Fayoud et al. 2015).

Modélisation de la cinétique

La modélisation de la cinétique permet une description des mécanismes de fixation qui contrôlent le processus d'adsorption elle permet aussi de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière entre la phase liquide et la phase solide (Joseph 2009). De nombreux modèles théoriques ont été développés, parmi les plus souvent rencontrés dans la littérature ceux qui sont consignés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Liste de modèles d'adsorption cinétique et leurs expressions linéarisées.

| Modèle cinétique | Equation non linéaire | Equation linéaire | Références |
|----------------------------------|---|---|-------------------------|
| Pseudo-first order | $Q_t = Q_e [1 - \exp(-k_{1p} t)]$ | $\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_{1p} t$ | (Lagergren 1898) |
| Pseudo-second order | $Q_t = k_{2p} Q_e^2 t / (1 + Q_e k_{2p} t)$ | $t/Q_t = 1/ k_{2p} Q_e^2 + t/Q_e$ | (Ho and McKay 1999) |
| Intra-particle diffusion | $Q_t = k_p t^{0.5}$ | $Q_t = k_p t^{0.5}$ | (Weber and Morris 1963) |
| Extera-particle diffusion | $F(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_e} = \frac{Q_t}{Q_e} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D}{r^2} t\right) \right]^{\frac{1}{2}}$ | $\ln[1 - F(t)^2] = \frac{\pi^2 D}{r^2} t$ | (Al-Ghouti et al. 2005) |

I.1.6. Mode d'adsorption

En pratique, l'adsorption peut s'effectuer sous forme d'un procédé en batch (statique), semi-continu ou continu (Berk 2013).

I.1.6.1. Adsorption en mode Batch

L'efficacité d'un procédé d'adsorption peut être dans un premier temps approché par des expériences en mode batch. Les essais d'adsorption se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide (contenant l'adsorbat) est mis au contact avec le solide (l'adsorbant). Ces expériences sont considérées comme une étape préliminaire qui permet, en particulier, de juger l'efficacité des différents adsorbants d'une part, et d'autre part permet d'optimiser certains paramètres qui peuvent influencer l'adsorption tels que : le temps d'équilibre, la dose de l'adsorbant, la température...etc.

I.1.6.2. Adsorption en mode Dynamique

Dans ce mode, le gaz ou le liquide contenant l'adsorbat traverse, en écoulement descendant ou ascendant, un lit adsorbant à structure poreuse contenu dans une colonne à hauteur et section connues. Au cours du passage, l'adsorbat est retenu progressivement par l'adsorbant jusqu'à la saturation de la colonne. En outre, en mode continu, les étapes de mise en contact et de séparation ainsi que la régénération de l'adsorbant sont réalisées dans le même équipement. L'efficacité de traitement est meilleure que celle obtenue en mode batch.

I.1.6.3. Modélisation d'adsorption en mode dynamique

Les performances d'un procédé en mode continu sont obtenues grâce au concept des courbes de percée. Le temps de percée et les paramètres de fonctionnement de la colonne sont des caractéristiques importantes pour déterminer le fonctionnement et la dynamique d'une colonne d'adsorption. Pour cela, de nombreux modèles sont adaptés pour décrire la cinétique d'adsorption en mode continu tels que le modèle de Thomas, Adam-Bohart, Yoon-Nelson, Yan et de Clark (Tableau I-3). Dans cette partie, nous avons tenté de trouver le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption des colorants textiles en mode continu.

Tableau I-3 : Liste de modèles d'adsorption en continu et leurs expressions linéarisées.

| Modèle | Equation non linéaire | Equation linéaire | Référence |
|--------------------|--|---|------------------------|
| Thomas | $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_{Th}}{Q} q_0 M - k_{Th} C_0 t \right]}$ | $\text{Ln} \left[\frac{C_0}{C_t} - 1 \right] = \frac{k_{Th} q_0 M}{Q} - k_{Th} C_0 t$ | (Gong et al. 2015) |
| Adam-Bohart | $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left[k_{AB} N_0 \frac{Z}{U_0} - k_{AB} C_0 t \right]}$ | $\text{Ln} \left[\frac{C_t}{C_0} \right] = k_{AB} C_0 t - \frac{k_{AB} N_0 Z}{U_0}$ | (Gong et al. 2015) |
| Yoon-Nelson | $\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [k_{YN} t - \tau k_{YN}]}$ | $\text{Ln} \left[\frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = k_{YN} t - \tau k_{YN}$ | (Gong et al. 2015) |
| Yan | $\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\left(\frac{0,001 Q C_0}{q_0 M} \right) \times t \right)^a}$ | $\text{Ln} \left[\frac{C_t}{C_0 - C_t} - 1 \right] = a \text{Ln} \left(\frac{0,001 Q C_0}{q_0 M} \right) + a \text{Ln} t$ | (Sulaymon et al. 2015) |
| Clark | $\left(\frac{C_0}{C_t} \right)^{n-1} = \frac{1}{1 + A_C \cdot \exp (-r_C t)}$ | $\text{Ln} \left[\left(\frac{C_0}{C_t} \right)^{1-n} - 1 \right] = \text{Ln} A_C - r_C t$ | (Sulaymon et al. 2015) |

I.2. BARRIERE REACTIVE PERMEABLE

I.2.1. Définitions

Une Barrière Réactive Perméable (BRP), est une technique passive de traitement *in situ* conçu à traiter et réhabiliter les eaux souterraines contaminées. Elle est constituée d'une zone perméable au sein de laquelle s'écoule un panache d'eaux souterraines polluées sous l'action d'un gradient hydraulique naturel. Cette zone perméable est constituée d'un matériau réactif pouvant dégrader, modifier ou adsorber les polluants, de manière à abaisser la charge polluante présente dans les eaux souterraines en aval de la barrière (Powell RM 1998). Cette technique est plus avantageuse puisqu'elle ne nécessite pas l'utilisation d'un système de pompage ni un apport énergétiques extérieur pour la récupération des eaux polluées.

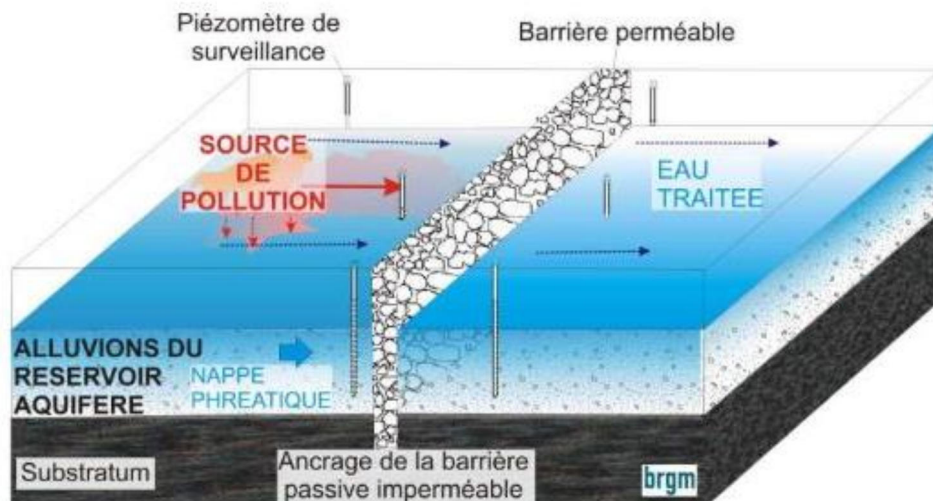
I.2.2. Différents types de BRP

Le principe de base d'une barrière réactive repose sur la réalisation d'une tranchée dont la longueur doit permettre d'intercepter l'ensemble du panache de pollution, et une largeur permettre un temps de contact suffisamment long entre le milieu réactif et le polluant afin d'assurer la dégradation ou la sorption de celui-ci. Pour ce faire, cette dernière doit être de préférence orientée perpendiculairement au sens d'écoulement de la nappe phréatique.

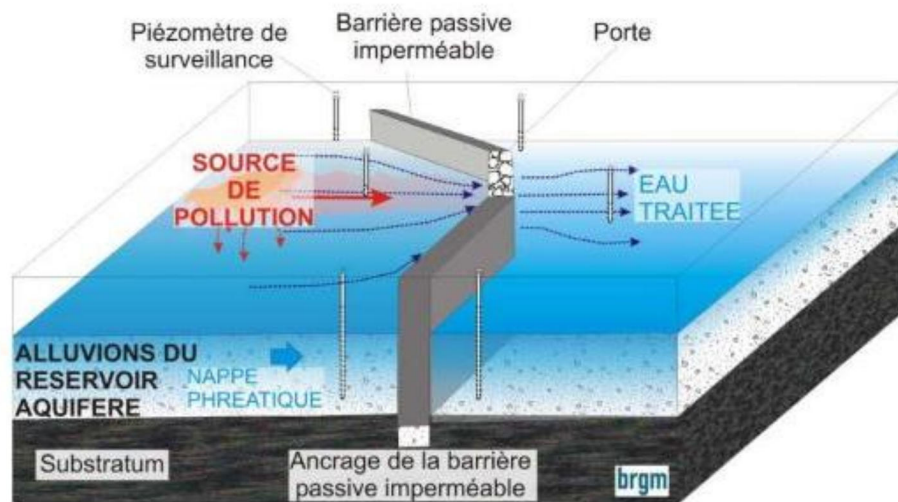
Les trois principales configurations de BRP qui couvrent la très grande majorité des applications industrielles sont les suivantes (U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) 1998) : (Figure I-4)

- Le système mur continu (tranchée continue, Continuous Wall, CW ou Continuous Reactive Wall, CRW) : dans ce système le milieu réactif est placé dans une tranchée peu profonde et qui est trop étendu verticalement et horizontalement, et doit être claveté dans une couche imperméable ou dans le substrat rocheux afin d'assurer le passage entier du panache de pollution et empêcher leurs sous-écoulement. La largeur de la réactivité du mur est déterminée par le temps de résidence requis et la vitesse de l'eau souterraine ;
- Le système porte filtrante (Funnel and Gate F&G) : dans ce cas, le panache est détourné et concentré à l'aide des écrans étanches et dirigé vers les portes de la zone réactive. Cette seconde configuration modifie les écoulements en les convergeant. En vue de l'extension limitée de la zone réactive, la longueur de ce système doit être assez importante afin d'assurer un traitement idéal des eaux de la nappe contaminée ;

- Les barrières à cartouches interchangeables : sont constituées de plusieurs filtres destinés à recevoir des cartouches amovibles remplies des matériaux réactifs. Ce procédé, facilite les opérations de maintenance, et offre ainsi la possibilité de mettre en place des cartouches de différentes natures en les connectant en série ou en parallèle. Cette manière de faire, permet d'optimiser le temps de contact entre le polluant et le matériau réactif et traiter ainsi plusieurs polluants en même temps (Courcelles 2007).



Barrière perméable réactive classique



Système porte

Figure I-4 : Principe d'une barrière réactive perméable : système mur continu et d'un système entonnoir – porte filtrante.
(SelecDEPOL 2013).

I.2.3. Choix du milieu réactif

La sélection du matériau réactif à utiliser dans les technique BRP doit répondre à un certain nombre de caractéristiques principales. Cette sélection dépend fortement de la nature du polluant à piéger et du mécanisme de dépollution (Bronstein 2005). Parmi les caractéristiques du matériau réactif à prendre en compte, on distingue :

- *Réactivité durable* : la cinétique réactionnelle et la constante d'équilibre entre le(s) polluant(s) et le matériel réactif permettent de déterminer le temps de séjour, et donc les dimensions de la barrière. La longévité de la BPR doit assurer une efficacité suffisamment longue afin d'atteindre les objectifs de dépollution ;
- *Disponibilité et coûts* : du point de vue économique le milieu réactif doit être disponible et à des coûts raisonnables. Dans cette technique, le colmatage du milieu réactif et certaines manipulations de la remise en place de la BRP peuvent entrainer des coûts supplémentaires imprévus. Il faut tenir en compte que le matériau à utiliser ne doit pas présenter de risques de contaminations secondaires des eaux souterraines.
- *Perméabilité* : le matériau réactif doit être perméable de manière à assurer le passage de l'eau à traiter et minimiser les perturbations hydrauliques de l'écoulement de l'aquifère ;
- *Compatibilité environnementale* : les interactions produites entre le matériel réactif et le panache de pollution ne doivent pas générer des sous-produits indésirables.

I.2.4. Les mécanismes de traitement

Une bonne compréhension du processus par lequel le matériau réactif interagit avec les polluants, et le mécanisme d'élimination est très importante. En général, les mécanismes d'élimination des contaminants peuvent être classés en trois grandes catégories (Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) 2005) :

- *Transformation chimique* : immobilisation des contaminants dans la zone de réaction d'oxydo-réduction ou de précipitation qui transforme les polluants en composés insolubles ;
- *Dégradation* : par des réactions chimiques ou biologiques qui conduisent à la décomposition ou la dégradation des contaminants en composés inoffensifs ;
- *Adsorption et/ou échange ionique* : immobilisation des contaminants dans la zone réactionnelle par adsorption ou formation de complexes.

1.2.4.1. Transformation chimique

La présence du carbone, d'azote, d'oxygène, du soufre, du fer ou du manganèse dans les eaux à traiter conduit à des transformations chimiques des polluants par oxydation, réduction et/ou précipitation.

Contrôle du pH et précipitation :

La solubilité et la mobilité de nombreux polluants (surtout métalliques) dépendent du pH, du potentiel redox et de la concentration en espèces. Le contrôle du pH peut être à l'origine d'un traitement efficace bien adapté dans la technique BRP pour traiter les pollutions métalliques.

Ce procédé consiste en l'élimination des contaminants par précipitation minérale résultant d'une augmentation du pH. Les contaminants sont souvent réduits en composés insolubles et sont ensuite retenus dans la barrière sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. Cependant, d'intenses réactions de minéralisations peuvent provoquer le colmatage rapide de la BRP, et surtout dans le cas des BRP à base de fer à valence zéro (Bronstein 2005).

Les matériaux réactifs les plus couramment utilisés pour ces réactions sont le calcaire et l'apatite. Il existe aussi d'autres matériaux à base de chaux, de compost et des matériaux constitués de carbones organiques (Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) 2005).

Oxydo-réduction :

Cette technique consiste en des réactions chimiques (réactions d'oxydo-réduction) qui réduisent les contaminants, entraînant la formation de composés inoffensifs ces derniers sont soit immobilisés dans la barrière, soit traversent la barrière sous forme réduite (Roehl et al. 2005). Les matériaux utilisés pour contrôler les réactions d'oxydo-réduction sont : le fer, le compost, le dithionate de sodium (pour réduire le chrome hexavalent), le sulfure d'hydrogène, l'acétate et de nombreux carbohydrates (Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) 2005). Le fer à valence zéro reste le matériau réactif le plus utilisé pour la réduction des métaux tels que l'uranium (U) et le chrome (Cr).

1.2.4.2. Dégradation

La réduction des polluants au sein de BRP peut être biotique et/ou abiotique. Les réactions biotiques sont initiées par l'utilisation des matériaux de nature biologique en fournissant des

nutriments (matière organique végétale, compost, sciure...etc) qui sont utilisés par les microorganismes pour décomposer et détruire les contaminants.

La dégradation par voie biologique présente deux avantages : traiter un panache de divers polluants de caractéristiques chimiques différentes, et s'étendre tout autour de la barrière. Selon la nature du matériau, la précipitation des métaux en sulfures métalliques peut avoir lieu par réduction avec des donneurs d'électrons comme les sulfates dissous. La production d'alcalinité et l'augmentation du pH augmentent l'efficacité de précipitation des métaux en hydroxydes métalliques (Hemsi et al. 2005).

1.2.4.3. Adsorption et échange d'ions

L'adsorption est un procédé de rétention de molécules ou des ions sur la surface d'un solide via des interactions chimiques et/ou physiques. La plupart des réactions sont réversibles et se produisent rapidement. La précipitation et l'adsorption peuvent se produire spontanément dans la barrière selon le type d'adsorbant utilisé (Simon and Meggyes 2000). Les adsorbants employés dans la BRP doivent être hydrophobes, insolubles, et maniabiles. Certains facteurs peuvent limiter le choix et la sélection du matériau adsorbant tels que : la biodégradabilité et l'absorption de l'eau. Les réactions potentielles de désorption ou d'échange d'ions inverse doivent être également considérées dans le choix du matériau.

Il existe une large gamme de matériaux utilisés pour l'adsorption, on cite à titre indicatif : le fer à valence zéro, le charbon activé granulaire de différentes sources, composés phosphatés (incluant l'apatite et ses dérivés), zéolites, résines synthétiques... etc. Des matériaux argileux ou des oxyhydroxides peuvent également être utilisés comme milieux réactif. Les essais sur site montrent que le fer à valence zéro présente les meilleures capacités d'adsorption (Bronstein 2005).

Le processus d'échange d'ions implique des réactions réversibles dans lesquelles un ion contaminant en solution remplace un autre ion similaire sur la surface d'un solide. Les zéolithes inorganiques naturelles sont de bonnes échangeuses d'ions, mais il existe aussi des résines organiques synthétiques qui peuvent être modifiées pour des besoins spécifiques (Remco Engineering, 1981). Les zéolithes ont une grande surface interne et peuvent interagir avec les minéraux à la fois par adsorption et échange d'ions (Naftz et al. 2002).

I.2.5. Autres techniques de dépollution

En addition à des barrières construites par une continuité de puits d'injection de réactif, il existe aussi d'autre configuration de traitement :

I.2.5.1. Techniques d'électrocinétiques

L'électrocinétique consiste en l'application d'un courant de faible densité au sol contaminé par l'intermédiaire d'électrodes placées dans le sol. De l'eau ou des solutions chimiques peuvent être ajoutées afin d'améliorer la mobilité des contaminants vers l'électrode. Les contaminants sont concentrés dans la solution autour des électrodes et sont traités par électrodéposition et précipitation. La récupération des polluants se fait par l'utilisation des résines échangeuses d'ions, ou par pompage et traitement à la surface.

Des essais, à petite échelle, ont été conduits pour étudier comment le gradient électrocinétique peut réduire le taux des polluants arrivant à la barrière et ainsi éviter son colmatage. Il a été démontré que les espèces chargées se dirigent vers les électrodes. La rétention des polluants en amont de la barrière diminue le facteur de colmatage et augmente la durée de vie de la barrière. Cette technique peut également être utilisée pour régénérer les matériaux réactifs de fer à valence zéro (Cundy et al. 2008).

I.2.5.2. Géosynthétiques réactifs

Les géosynthétiques réactifs sont constitués d'une membrane composite de géotextiles et de matériaux réactifs. Ces membranes peuvent être utilisées comme des BRP, positionnées verticalement et de manière à intercepter et réagir avec le panache de pollution.

I.2.5.3. La phytoremédiation

La phytoremédiation utilise des plantes pour assainir les eaux souterraines, les sols et les sédiments contaminés par la pollution organique et inorganique par diverses méthodes : sorption, translocation et dégradation des contaminants par la rhizosphère. Cette technique de nettoyage rentable, favorise la restauration du site contaminé. La phytoremédiation fonctionne mieux à des concentrations faibles à modérées (des concentrations élevées peuvent être phytotoxiques). Les plantes doivent être entretenues pendant leur durée de vie pour assurer leur fonctionnement (Bronstein 2005).

I.2.6. Implantation des BPR dans le monde

Cette technique a connu un essor important à travers le monde, et comme montré sur le Tableau I-4 plusieurs matériaux ont été développés et appliqués sur terrain pour la rétention de la pollution diffuse de différentes origines.

Tableau I-4 : Récapitulatif des BPR misent en fonction à travers le monde (Bronstein 2005).

| Ville | Polluant | Type de barrière | Réactif | Année de mise en fonctionnement |
|----------|---|-------------------------|---|---------------------------------|
| France | Chrome hexavalent Cr (VI) | Barrière à mur continue | Granules de bois | 1994 |
| Canada | Nickel, fer, sulfate | Barrière à mur continue | Carbone organique | 1995 |
| USA | Uranium (U) | Porte filtrante | Fer à Valence Zéro, oxyde ferrique amorphe (AFO), roches de phosphate | 1997 |
| Canada | Strontium-90 | Barrière à mur continue | Zéolite granulaire (Clinoptilolite) | 1998 |
| France | Hydrocarbures aromatiques | Porte filtrante | Charbon actif | 1998 |
| USA | Mercure (Hg) | Sacs perméables ancrés | Mousse de tourbe, compost, fumier composté | 1999 |
| Danemark | Trichloréthylène (TCE) et Chrome hexavalent (Cr (VI)) | Barrière à mur continue | Fer à Valence Zéro | 1999 |
| USA | Uranium (U), Arsenic (As), Manganèse (Mn), Molybdène (Mo), Sélénium (Se), Vanadium (V), Nitrates (NO ₃) | Porte filtrante | Fer à Valence Zéro | 1999 |
| Colorado | Molybdène (Mb) et Uranium (U) | Porte filtrante | Fer à Valence Zéro | 2000 |
| UK | Fer, zinc, cuivre, cadmium | Bioréacteurs à compost | Sciure de bois, foin, fumier de vache | 2000 |
| USA | Plomb (Pb), Cadmium (Cd), Zinc (Zn), Sulfate (SO ₄), Nitrate (NO ₃) | Barrières à cartouches | Apatite II | 2001 |

Suite du Tableau I-4

| | | | | |
|----------------|--|-------------------------|----------------------|------|
| Hongrie | Uranium (U) | Barrière à mur continue | Fer à Valence Zéro | 2002 |
| France | Hydrocarbures aliphatiques, phénols, métaux lourds | Porte filtrante | Charbon actif | 2002 |
| USA | Chrome hexavalent Cr (VI) | Injection | Dithionite de sodium | 2003 |

I.2.7. La diatomite comme BRP

De nombreuses études d'adsorption des polluants organiques et inorganiques ont été réalisées sur une large gamme de matériaux adsorbants économiquement avantageux, d'origine biologique comme les bactéries, les levures et les champignons (Russo et al. 2010; Djafer et al. 2014; Kelewou et al. 2014), et des matériaux minéraux comme les zéolites, la diatomite et les argiles (Lian et al. 2009; Sales et al. 2013; Abidi et al. 2015).

La Diatomite, est le matériau naturel choisi dans cette étude pour la conception de la barrière réactive perméable, vue sa grande disponibilité et son abondance. L'Algérie possède d'importants gisements de diatomite dans la région de Sig (wilaya de Mascara) à l'ouest de l'Algérie. Le gisement est actuellement est exploité par DIATAL, une des filiales de l'ENOF (Entreprise Nationale des Produits Non-Ferreux et des Substances Utiles). Ce gisement est considéré comme le plus grand gisement en Algérie, a une réserve estimée à plusieurs millions de tonnes (environ 6,5 millions de tonnes) avec une capacité de production d'environ de 10000 tonnes par an (Hamdi and Hamdi 2014).

La diatomite fait partie des minéraux argileux aluminosilicates, connue aussi sous le nom : terre des diatomées ou kieselgur. C'est une roche sédimentaire, légère de coloration blanche pâle, constituée principalement par l'accumulation (sédimentation) des coquilles fossiles des diatomées (Yuan et al. 2010). Les diatomées sont des microorganismes aquatiques (micro-algues) unicellulaires d'une grande variété de forme et de taille généralement comprise entre 10 à 200 μm . Les coquilles des diatomées sont composées principalement de la silice amorphe hydratée ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) (Liu et al. 2014). La diatomite a également de nombreuses caractéristiques physiques et chimiques, telles que : une structure très poreuse, faible densité, grande surface spécifique et une faible conductivité thermique, ce qui permet de l'intégrer dans de nombreuses applications industrielles comme : filtre, isolant acoustique et thermique, supports des catalyseurs...etc (Danil de Namor et al. 2012; Wang et al. 2015). Elle a aussi été utilisée avec succès comme adsorbant dans le traitement des eaux usées pour

enlever certains polluants tels que : les métaux lourds (Ye et al. 2015) et les colorants (Sheshdeh et al. 2014).

I.2.8. Avantages et inconvénients des BRP

Les avantages de cette technique sont : (Bronstein 2005; Colombano and Archambault 2010)

- Capable de traiter une large gamme de contaminants (organiques, inorganiques, des radionucléides) ;
- Adapter au traitement des sources de pollution plus étendue et inaccessible ;
- Réduire les expositions directes aux contaminants ;
- Systèmes de traitement passif : une fois les barrières sont installées, le traitement ne nécessite pas de pompage ;
- Les barrières installées peuvent avoir une durée de vie de plusieurs années, ce qui réduit les coûts de maintenance et d'exploitation ;
- Aucune perte des eaux souterraines, et les rendements épuratoires parfois peuvent atteindre les 95 % ;
- Le site d'emplacement peut être utilisé pendant le traitement.

Les inconvénients et les facteurs limitant sont :

- La caractérisation du site d'implantation est plus complexe et surtout l'étendue, l'emplacement et le mouvement futur du panache contaminé ;
- Certains contextes locaux (roches dures, structures souterraines, sédiments consolidés...etc) peuvent poser des difficultés d'installation des BRPs ;
- La mise en place d'une BRP implique une surveillance à long terme ;
- Les problèmes de colmatage ou des erreurs techniques de mise en place peuvent entraîner des coûts supplémentaires plus élevés ;
- Il faut tenir compte dans la conception, des hypothèses de « risque » de dérapage de la technologie : quelles sont les solutions palliatives en cas de perte de l'efficacité du procédé ;
- Quand des précipitations inhabituelles se produisent ou lorsque la réactivité/la porosité de la barrière est considérablement réduite, l'eau souterraine peut remonter du côté ascendant et peut choisir d'autres voies autour de la barrière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abidi N, Errais E, Duplay J, et al (2015) Treatment of dye-containing effluent by natural clay. *J Clean Prod* 86:432–440. doi: 10.1016/j.jclepro.2014.08.043
- Al-Ghouti M, Khraisheh MAM, Ahmad MNM, Allen S (2005) Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *J Colloid Interface Sci* 287:6–13. doi: 10.1016/j.jcis.2005.02.002
- Barka N (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat en sciences en Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Université Ibn Zohr Agadir. pages : 177.
- Berk Z (2013) Food Process Engineering and Technology. *J Chem Inf Model* 53:1689–1699. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004
- Bronstein K (2005) Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide. National Network of Environmental Management Studies Fellow.
- Brunauer S, Deming L, Deming W, Teller E (1940) Theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc* 62:1723–1732.
- Colombano S, Archambault A (2010) Barrières Perméables Réactives (BPR) : Retours d'expériences, perspectives d'application et enjeux de recherche pour le traitement des pollutions métalliques.
- Courcelles (2007) Etude du comportement physico-chimique des filtres de barrières perméables réactives : modélisation et expérimentation à l'échelle pilote.
- Cundy AB, Hopkinson L, Whitby RLD (2008) Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: A review. *Sci Total Environ* 400:42–51. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.07.002
- Danil de Namor AF, El Gamouz A, Frangie S, et al (2012) Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. *J Hazard Mater* 241–242:14–31. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.030

- Djafer A, Kouadri Moustefai S, Iddou A, Si Ali B (2014) Study of bimacid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells. *Desalin Water Treat* 52:7723–7732. doi: 10.1080/19443994.2013.833866
- Dubinin MM, Radushkevich LV (1947) The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *Proc Acad Sci USSR Phys Chem Sect* 55:331–337.
- Ebadi A, Soltan Mohammadzadeh JS, Khudiev A (2009) What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15:65–73. doi: 10.1007/s10450-009-9151-3
- Errais E (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat en Géochimie de l'Environnement. Université de Strasbourg. pages : 210.
- Fayoud N, Alami Younssi S, Tahiri S, Albizane A (2015) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *J Mater Environ Sci* 6:3295–3306.
- Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 156:2–10. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013
- Freundlich HMF (1906) Over the adsorption in solution. *J Phys Chem* 57:385–471.
- Gherbi N (2008) Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de Doctorat en science en Génie des Procédés. Université de Constantine. pages : 163.
- Gong J, Zhang Y, Jiang Y, et al (2015) Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Appl Surf Sci* 330:148–157. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.068
- Gregg SJ, Sing KSW (1982) *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. Academic Press, London
- Hamdi B, Hamdi S (2014) International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2013). 155:27–32. doi: 10.1007/978-3-319-05521-3

- Hemsi PS, Shackelford CD, Figueroa LA (2005) Modeling the influence of decomposing organic solids on sulfate reduction rates for iron precipitation. *Environ Sci Technol* 39:3215–3225. doi: 10.1021/es0486420
- Ho YS, McKay G (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34:451–465. doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC) (2005) *Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions*.
- Joseph O (2009) Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains. pages 206.
- Kelewou H, Merzouki M, Lhassani A (2014) Biosorption of textile dyes Basic Yellow 2 (BY2) and Basic Green 4 (BG4) by the live yeast *Saccharomyces cerevisiae*. *J Mater Environ Sci* 5:633–640.
- Lagergren S (1898) Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K Sven Vetenskapsakademiens Handl* 24:1–39.
- Langmuir I (1917) the Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. *J Am Chem Soc* 39:1848–1906. doi: 10.1021/ja02254a006
- Lian L, Guo L, Wang A (2009) Use of CaCl₂ modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions. *Desalination* 249:797–801. doi: 10.1016/j.desal.2009.02.064
- Liu Y, Scharf D, Graule T, Clemens FJ (2014) Granulation processing parameters on the mechanical properties of diatomite-based porous granulates. *Powder Technol* 263:159–167. doi: 10.1016/j.powtec.2014.04.094
- Naderi M (2014) Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Prog Filtr Sep* 585–608. doi: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8
- Naftz D, Morrison SJ, Fuller Christopher C, Davis JA (2002) *Handbook of Groundwater Remediation using Permeable Reactive Barriers: Applications to Radionuclides, Trace Metals, and Nutrients*. Academic Press, New York.
- Powell RM (1998) *Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation*.

- Reungoat J (2007) Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement. Université de Toulouse. pages : 241.
- Roehl KE, Czurda K, Meggyes T, et al (2005) Permeable reactive barriers. Trace Met other Contam Environ 7:1–25. doi: 10.1016/S0927-5215(05)80005-0
- Russo ME, Natale F Di, Prigione V, et al (2010) Adsorption of acid dyes on fungal biomass : Equilibrium and kinetics characterization. Chem Eng J 162:537–545. doi: 10.1016/j.cej.2010.05.058
- Sales PF de, Magriotis ZM, Rossi MA de LS, et al (2013) Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. J Environ Manage 128:480–488. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.05.035
- SelecDEPOL (2013) Barrière perméable réactive. <http://www.selecdepol.fr/fiches-techniques/barriere-permeable-reactive/description>.
- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, et al (2014) Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions. J Taiwan Inst Chem Eng 45:1792–1802. doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.020
- Simon F, Meggyes T (2000) Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Groundwater Using Permeable Reactive Barriers. L Contam Reclam 8:103–116.
- Sulaymon AH, Faisal AAH, Khaliefa QM (2015) Cement kiln dust (CKD)-filter sand permeable reactive barrier for the removal of Cu(II) and Zn(II) from simulated acidic groundwater. J Hazard Mater 297:160–172. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.061
- U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1998) Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation.
- Wang B, de Godoi FC, Sun Z, et al (2015) Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles. J Colloid Interface Sci 438:204–211. doi: 10.1016/j.jcis.2014.09.064

Weber WJ, Morris JC (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J Sanit Eng Div* 89:31–60.

Worch E (2012) *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*.

Ye X, Kang S, Wang H, et al (2015) Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *J Hazard Mater* 289:210–218. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.052

Yuan P, Liu D, Fan M, et al (2010) Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. *J Hazard Mater* 173:614–621. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.129

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1. PREPARATION DES MATERIAUX

La diatomite utilisée dans ce travail a été fournie par l'Entreprise Nationale des Produits Non-Ferreux et des Substances Utiles (ENOF), Unité de SIG, Mascara, (Ouest d'Algérie). Après la collecte, la diatomite a été tout d'abord tamisée grossièrement. Elle a été séchée à 105°C ensuite soigneusement broyée et tamisée à 250 µm, afin d'homogénéiser la taille des particules. Le traitement thermique à trois températures différentes a été appliqué : 300, 600 et 900°C pendant 2 h dans un four à moufle programmable, avec une vitesse de chauffage de 3°C/min. A la fin, les matériaux obtenus sont stockés à l'abri de l'humidité pour une utilisation ultérieure sans aucun traitement additionnel. Les matériaux sont notés DB, DH300, DH600 et DH900 (respectivement diatomite brute et traitée thermiquement à 300, 600 et 900°C).

II.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX

Les propriétés de la diatomite brute et calcinée ont été déterminées en utilisant diverses techniques :

II.2.1. Morphologie (MEB) et composition chimique (EDX)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière. Des images de haute résolution de la surface des échantillons analysés peuvent être reproduites par la réémission des électrons appliqués, fournissant de ce fait des informations au niveau de la morphologie et de la topographie de la surface des matériaux.

La morphologie et la microstructure superficielle des matériaux ont été observées par microscopie électronique à balayage par émission d'électrons. Des micrographies MEB ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM, Tescan Mira/LMU) couplée avec la spectrométrie à dispersion des rayons X (EDX, Inca Energy 350) qui permet ainsi de déterminer la composition élémentaire chimique des matériaux. Avant l'analyse, les échantillons ont été préalablement mis sur un ruban de carbone conducteur et enduits d'un film mince (2 à 3 µm) de l'or afin d'éviter l'influence des effets de charge pendant l'analyse (la tension d'accélération était 20 kV), ce qui permet d'avoir une bonne visualisation.

II.2.2. Analyse granulométrique

La taille des particules et la distribution granulométrique des matériaux, ont été analysées par Analyseur granulométrique laser Analysette 22 NanoTec (Fritsch, Germany). La mesure

est basée sur la théorie de diffraction de la lumière de Mie. Une quantité d'environ de 200 mg de diatomite brute a été utilisée pour préparer la suspension à analyser. Durant l'analyse, un faisceau laser est envoyé sur la cellule de l'analyseur et la dispersion des particules dans la suspension est maintenue en constante circulation à l'aide des ondes ultrasons pendant la durée de la mesure de façon à ce que chaque particule passe au moins une fois devant le rayon laser. Les particules diffractent la lumière laser selon un certain angle. La valeur de l'angle de déviation et la quantité de lumière déviée permettent d'accéder respectivement à la taille des particules et à leur quantité. Les mesures ont été effectuées en triplicatas et la théorie de Mie a été utilisée pour le calcul de la taille des particules.

II.2.3. Analyse dilatométrique par microscopie de chauffage

Le processus de frittage de la diatomite brute a été directement observé du 20 jusqu'à 1400 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min⁻¹ par microscopie de chauffage (High-temperature optical dilatometer microscope EM201, HT163, Hesse instrument). L'expérience a été réalisée sur un échantillon de diatomite en poudre compacté sous forme d'un cylindre de dimensions 2.5mm x 3mm introduit dans une chambre à four du microscope. Au cours de l'augmentation de la température, cette technique est basée sur la quantification de la variation des dimensions de l'échantillon (surface de silhouette, angle des coins, hauteur et largeur du cylindre). Des images ont été prises chaque 30 sec à l'aide d'une caméra (SONY SSC-M183CE) durant toute le processus de chauffage. L'exploitation des résultats ont été effectuées par la quantification du rétrécissement :

$$\text{Rétrécissement (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq.01})$$

Avec : A_0 et A_t sont respectivement la surface initiale du cylindre à température ambiante et la surface du cylindre à une température donnée.

II.2.4. Analyse spectrale FTIR

Lors de l'émission de rayons infrarouges le mode de vibration des liens des différents groupes fonctionnels présents dans un échantillon, permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et la structure moléculaire des matériaux, en se basant sur les modes d'oscillations des arrangements d'atomes qui entrent en vibration dans des fréquences bien définies.

Les groupes fonctionnels superficiels de la diatomite brute et calcinée ont été caractérisés par un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR, Varian 800 Scimitar Series, Australie). Conformément à la norme ISO 13779-3 : 2008 (Gmbh et al. 2010), des pastilles d'environ de 13 mm de diamètre ont été préparé pour chaque échantillon en mixant et broyant 1 mg de l'échantillon avec le KBr, préalablement séchée à 105°C, dans la proportion de 1:300. Les spectres FTIR ont été enregistrés entre 400-4000 cm^{-1} avec une résolution spectrale de 1 cm^{-1} .

II.2.5. Analyse par Diffraction aux RX

La structure et les différentes phases cristallines ont été déterminées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX), Panalytical X'Pert PRO MPD équipé d'un détecteur linéaire X'Celerator, utilisant une radiation $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 40 kV et un courant de 30 mA. Les pictogrammes ont été enregistrés entre 5 et 80° (2θ) avec un intervalle angulaire de 0,0334° et une vitesse de scanne de 1°/min.

II.2.6. Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et Thermo-Différentielle (ATD)

L'ATG et l'ATD de la diatomite brute ont été effectués respectivement sur TGA/DSC 1, STARE System (Mettler Toledo) et Differential Thermal Analyzer DTA/DSC 703 (Bahr-Thermoanalyse). Les mesures ont été effectuées, en présence d'air atmosphérique, de la température ambiante à 1000°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

II.2.7. La surface spécifique et le volume des pores

La surface spécifique des échantillons de la diatomite a été déterminée à la température de l'azote liquide (77 K) en utilisant la méthode d'adsorption des gaz de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Les échantillons ont été dégazés à 100 °C pendant 24 h sous vide avant l'analyse. Les mesures ont été effectuées sur Surface Area and Pore Size Analyzer Quadrasorb SI and QuadraWin, Quantachrome Instruments. Le volume des pores a été calculé en fonction de l'adsorption-désorption de N_2 . La distribution de la taille des pores a été calculée à partir de la branche d'adsorption de l'isotherme, selon le modèle de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

II.3. ESSAIS D'ÉLIMINATION DES COLORANTS EN MODE BATCH

Les colorants utilisés dans cette étude ont été fournis par l'industrie textile SOITEX de Tlemcen, connus sous leur nom commercial de : Orange Bezaktiv (SRL-150), Rouge Bemacid ETL (R-ETL) et Bleu Turquoise Bezaktiv VG (BTB-VG).

Avant de commencer les expériences d'adsorption, nous avons déterminé le point isobestique de chaque colorant. La méthode consiste à préparer des solutions de chaque colorant à différents pH et à effectuer des balayages de 400 jusqu'à 800 nm. Le point d'intersection entre les courbes obtenues représente le point isobestique qui correspond à la longueur d'onde maximale de chaque colorant quel que soit le pH de la solution.

L'étude de l'élimination des colorants, consiste en l'optimisation en mode batch des paramètres influençant le processus d'adsorption. Les paramètres étudiés sont : le pH de la suspension, le temps de contact, le rapport solide/solution (S/L), la concentration initiale et la température du milieu. Le principe de cette méthode consiste à mettre en contact, dans une série d'erlenmeyers, une quantité (m) d'un matériau avec un volume (V) de la solution du colorant à une concentration initiale (C_0). L'ensemble est agité pendant un temps de contact suffisant. Après agitation, les suspensions sont centrifugées à 6500 tr/min pendant 5 min. La mesure de la concentration résiduelle (C_e) a été effectuée en analysant le surnageant par un spectrophotomètre UV-Visible (HACH DR-4000) aux longueurs d'onde spécifiques 480, 508 et 625nm respectivement pour SRL-150, R-ETL et BTB-VG. Les différents résultats obtenus sont illustrés sous forme de courbes, en traçant soit les quantités adsorbées Q_e (mg/g) (Equation 2), soit les rendements d'élimination R (%) (Equation 3) en fonction du paramètre étudié :

$$Q_e \text{ (mg/g)} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{Eq.02})$$

$$R \text{ (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.03})$$

Où

C_0 et C_e (mg.L⁻¹) : sont respectivement les concentrations initiale et résiduelle du colorant en solution, V (L) : le volume de la solution et m (g) : la masse des matériaux.

II.3.1. Etude de l'adsorption du colorant R-ETL

Au cours de cette étude nous avons essayé de mettre en évidence l'effet des paramètres suivants :

- Le pH de la solution : c'est un paramètre important, parce qu'il peut affecter non seulement la capacité d'adsorption, mais aussi le comportement et la solubilité des colorants (Caner et al. 2009). L'effet de ce paramètre sur l'évolution des capacités d'adsorption de R-ETL sur les différents matériaux a été étudié sur une gamme de pH allant de 2 à 10. Les valeurs de pH ont été ajustées par des solutions diluées de HNO₃ et de NaOH à 0,1 et 0,01M ;
- La détermination du temps d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide : c'est aussi un paramètre important pour la conception des systèmes d'adsorption. Il est parmi les conditions nécessaires dans le fonctionnement des procédés en mode continu et/ou à l'échelle pilote. La cinétique du processus d'élimination de R-ETL a été étudiée sur différents intervalles de temps allant jusqu'à 3 heures avec une concentration initiale de 50 mg.L⁻¹ et à la valeur du pH optimisée ;
- La dose de l'adsorbant : elle est également très utile pour prédire le coût du matériau par unité de quantité du polluant à traiter (Kousha et al. 2012). L'effet du rapport Solide/Liquide (S/L) a été examiné dans des conditions optimales de pH et de temps de contact sur des doses allant de 0,5 à 10 g.L⁻¹.
- La concentration initiale fournit des forces motrices importantes afin de surmonter les résistances rencontrées lors du transfert de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide (Sar et al. 1999). L'influence de la concentration initiale de R-ETL sur le phénomène d'adsorption a été étudiée sur des concentrations allant de 10 à 1000 mg.L⁻¹.
- La température du milieu réactionnel permet le calcul des paramètres thermodynamiques fournissant des informations sur le type et la nature du processus d'adsorption étudié. Les variations de la température peuvent augmenter et/ou diminuer la vitesse de diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores des adsorbants par l'augmentation ou la diminution de la viscosité de la solution (Ho et al. 2005). L'effet de ce paramètre a été étudié à des températures de 25, 35, 45 et 55°C.

II.3.2. Régénération des matériaux

La régénération des adsorbants est importante d'un point de vue économique. Le recyclage des adsorbants est considéré comme un aspect important pour minimiser les coûts liés à la synthèse des matériaux. Le traitement thermique a été retenu comme méthode de régénération

Pour cela, un rapport de 04 g de diatomite/litre de solution de R-ETL à 1 g.L^{-1} a été choisi. Après deux heures (02h) d'agitation, la suspension a été filtrée, le surnageant analysé et le matériau a été traité thermiquement à 300, 600 et 900°C .

Après traitement thermique, une élution a été effectuée pour s'assurer de l'absence du colorant dans la matrice. Deux éluant sont testés : l'eau désionisée et l'éthanol pur.

Concernant l'efficacité des matériaux régénérés, trois cycles adsorption/chauffage ont été appliqués.

II.3.3. Plan d'expérience de l'adsorption du colorant BTB-VG

Dans cette partie du travail, nous avons essayé d'établir un plan d'expérience en utilisant la méthode de Taguchi. Cette méthode est une conception de matrice orthogonale qui permet l'évaluation indépendante des facteurs sélectionnés et réduit considérablement le nombre d'essais expérimentaux. Elle est largement utilisée, et appliquée dans de nombreuses disciplines avec succès, dans l'optimisation de plusieurs processus d'ingénierie (Kivak 2014; Kundu et al. 2015; Asadi and Norouzbeigi 2017).

Dans le domaine de traitement des eaux usées, cette technique fournit une approche efficace et systématique pour identifier les paramètres de contrôle optimaux qui rendent le processus d'adsorption plus cohérent dans son environnement opérationnel (Durán-Jiménez et al. 2014; Rahmani et al. 2018).

Conception des expériences d'adsorption

La matrice L_{27} ($3^1 \times 3^1 \times 3^1$) a été choisie dans le logiciel Minitab version 17 comme configuration du tableau orthogonal pour la réalisation des expériences d'adsorption en mode batch du colorant textile Bleu Turquoise Bezaktiv VG sur DB, DH300, DH600 et DH900, et la capacité d'adsorption était la réponse ciblée (Equation 2). La concentration initiale du colorant, le temps de contact et le pH de la solution ont été sélectionnés comme facteurs de contrôle et leurs niveaux de test ont été déterminés comme indiqué dans le Tableau II-5.

La prédiction des conditions opératoires optimales du présent processus d'adsorption ont été fournies par l'analyse des rapports signal/bruit (S/N). Dans cette analyse, nous avons utilisé la qualité caractéristique « The higher-the-better » (Equation 4) afin d'obtenir une capacité d'adsorption en colorant la plus élevée.

$$\left(\frac{S}{N}\right) = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (\text{Eq.04})$$

Où : y_i est la réponse expérimentale (quantité d'adsorption du colorant Q_e) et n le nombre de réplication d'expériences.

Tableau II-5 : Paramètre d'adsorption et leurs niveaux de contrôle.

| Paramètres | Symbol | Niveau 1 | Niveau 2 | Niveau 3 |
|---|--------|----------|----------|----------|
| Concentration initiale (mg.L⁻¹) | A | 20 | 100 | 500 |
| Temps de contact (min) | B | 5 | 60 | 180 |
| pH de la solution | C | 2 | 6 | 11 |

II.4. ESSAIS D'ELIMINATION DES COLORANTS EN MODE CONTINU

Les expériences d'adsorption des colorants textiles en mode continu ont été menées dans une colonne en plexiglass de 3 cm de diamètre et 20 cm de hauteur à 25°C, garnis de grains de diatomites confectionnés en utilisant l'amidon comme liant temporaire. Ce choix permettra de faciliter la mise en place de la Barrière Réactive Perméable.

II.4.1. Granulation de la diatomite

Les grains de diatomite ont été préparés par extrusion et sphéronisation (voir Figure II-5). Une pâte, composée de 100g de diatomite brute et environ 150g d'une solution d'amidon, est pressée à travers une grille d'extrudeuse et les granulés humides de diatomite sont formés en petites tiges. Les morceaux comprimés sont brisés et coupés en petites pièces de manière à avoir un diamètre et une longueur similaires. Les granules irréguliers sont ensuite sphéronisés : les extrudats sont alimentés dans un disque de pelletisation à rotation rapide (granulateur). La rotation rapide du disque force les granules sur le bord du disque, ce roulage intense rend la surface et les bords des grains plus lisses et une forme sphérique est obtenue. A la fin, les grains obtenus sont séchés et calciné à différentes températures.

Les matériaux obtenus ont été caractérisé par : Microscope optique, IR, DRX, MEB, BET et Compression mécanique (avec une vitesse de compression de $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$).

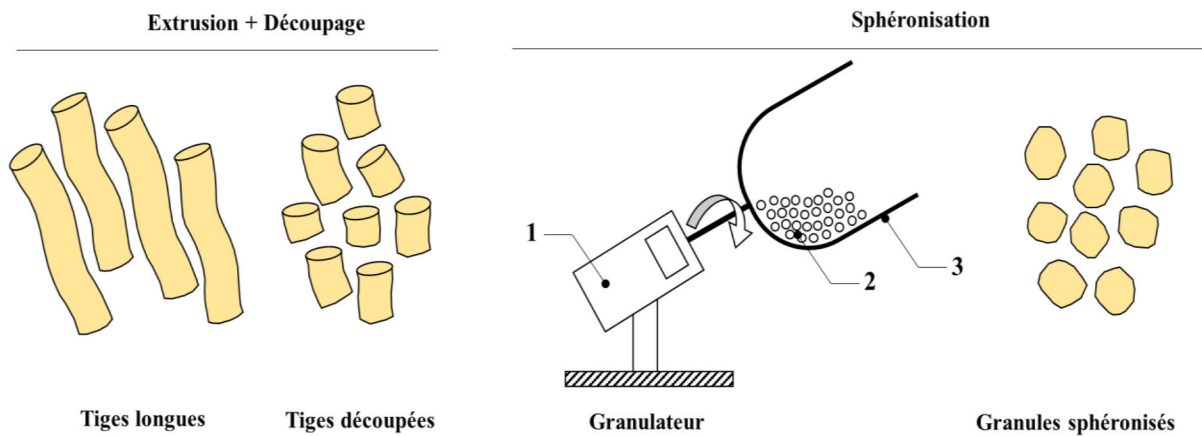


Figure II-5 : Schéma illustratif des différentes étapes du processus de granulation où :

1. Moteur électrique à vitesse de rotation réglable,
2. Grains de diatomite,
3. Tambour de granulation.

II.4.2. Paramètres opératoires en mode continu

Dans ce cas de figures les paramètres influant l'élimination des colorants sont : le pH de la solution (2, 6 et 10), le débit de la pompe ($2,5$; 5 et 10 mL.min^{-1}), la concentration initiale (25 , 50 et 100 mg.L^{-1} pour R-ETL et 40 , 80 et 160 mg.L^{-1} pour BTB-VG) et la hauteur du lit (3 , 6 et 12 cm correspondent respectivement à une masse de matériaux de 5 , 10 et 20 g).

L'alimentation de la colonne en solution influente avec un débit donné a été assurée par une pompe péristaltique en écoulement descendant. Les échantillons sont prélevés à la sortie de la colonne à des intervalles de temps variables, et l'analyse de la concentration résiduelle des colorants à la sortie de la colonne se fait au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible (Evolution 300, Thermo Scientific) à 508 et 625 nm respectivement pour R-ETL et BTB-VG. La synoptique générale de l'ensemble des éléments constituant le dispositif expérimental est bien illustré sur la Figure II-6.

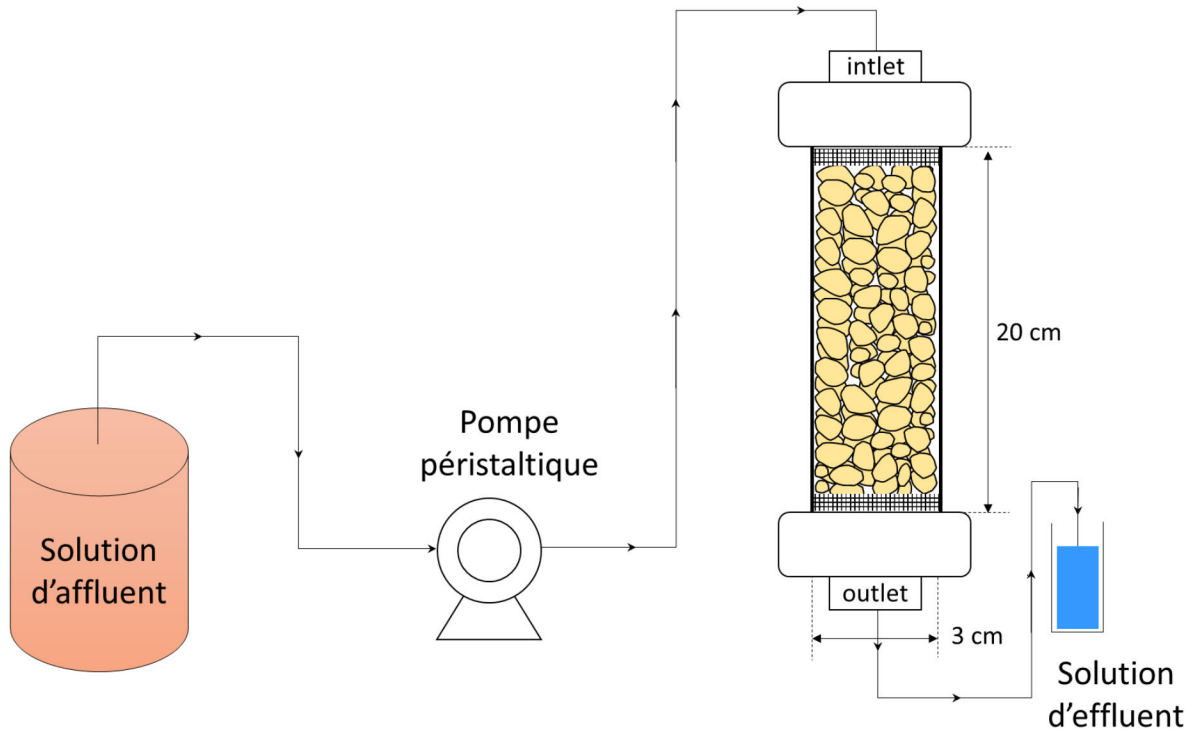


Figure II-6 : Dispositif expérimental du mode continu en lit fixe.

II.4.3. Description mathématique en mode Dynamique

Les performances des essais en mode continu ont été évaluées par le biais de la courbe de percée, généralement décrite par C_{eff}/C_0 tracé en fonction du temps de filtration (Lim and Aris 2014). (C_{eff} et C_0 représentent respectivement les concentrations de l'effluent et de l'affluent (mg.L^{-1})).

Les concentrations en colorants adsorbées dans la colonne ont été déterminées par le tracé de la concentration du colorant adsorbé ($C_{ads} = \text{concentration d'entrée } (C_0) - \text{la concentration de sortie } (C_{eff})$) en fonction du temps ou du volume d'effluent (V_{eff}) (Equation 05).

$$V_{eff} = Q t_{total} \quad (\text{Eq.05})$$

Le calcul de la quantité totale des colorants adsorbée (Equation 06) le long de la colonne du lit (Q_{totale}) était basé sur les données de percée expérimentale :

$$Q_{totale} = \frac{C_0 Q}{1000} \int_0^t (1 - C_{eff}/C_0) dt \quad (\text{Eq.06})$$

Où Q représente le débit (mL.min^{-1}) et t_{total} représente le temps de filtration total (min).

Les quantités totales des colorants passées à travers la colonne sont calculées selon l'équation suivante :

$$m_{\text{total}} \text{ (mg)} = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000} \quad (\text{Eq.07})$$

La performance de la colonne peut être évaluée par le pourcentage total d'élimination des colorants comme indiqué dans l'équation (08) :

$$\text{Elimination (\%)} = \frac{Q_{\text{totale}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (\text{Eq.08})$$

II.5. CARACTERISATION DES MATERIAUX

II.5.1. Composition chimique élémentaire

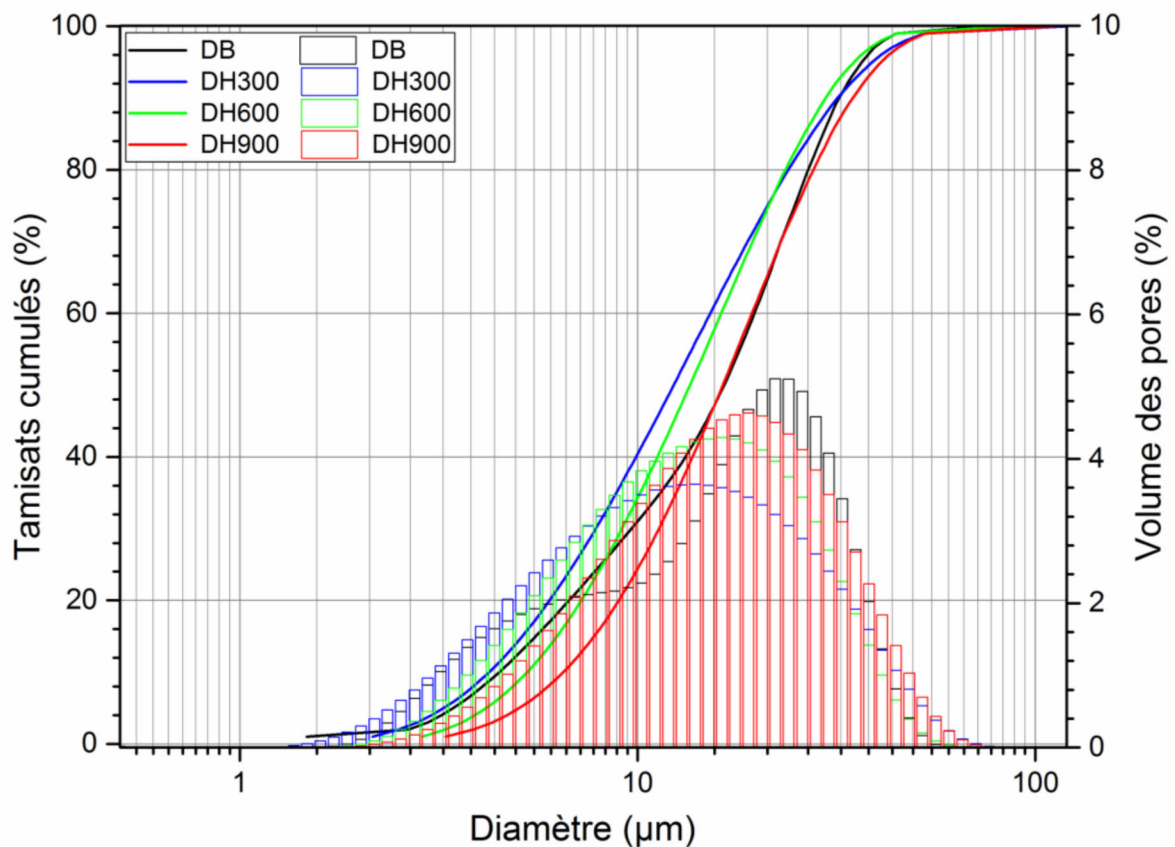
Le Tableau II-6 résume la composition chimique et les propriétés physiques de la diatomite brute et calcinée. Il est montré que les principaux éléments sont : O, C, Si, Ca et Al avec la présence d'impuretés minérales comme le Fe, Mg, K, Na, etc. Les teneurs élevées en Si, Ca, O et C correspondent respectivement aux frustules siliceuses des diatomées et des minéraux carbonatés, tandis que la présence de l'Al indique la présence de minéraux aluminosilicatés (Sun et al. 2013). La diminution en O et en C pendant le traitement thermique indique l'élimination de la matière organique, tandis que l'augmentation d'autres éléments désigne la purification et la transformation de phase des matériaux calcinés.

II.5.2. Analyse granulométrique

L'analyse de la taille des particules et de la distribution des pores (Figure II-7) montre que les coefficients d'uniformité ($C_u = D_{60}/D_{10}$) sont supérieurs à 2 (4,39 ; 3,60 ; 3,07 et 2,98) respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900, indiquant une granulométrie étalée de tous les matériaux. Comme la valeur de C_u diminue (près de 2) avec l'augmentation de la température, cela signifie que la distribution des particules devient plus uniforme en raison de l'élimination des impuretés et au rétrécissement et/ou agglomération des particules des diatomées (Ediz et al. 2010).

Tableau II-6 : Composition élémentaire chimique de la diatomite brute et traitée.

| Composition élémentaire (%) | DB (Diatomite Brute) | DH300 | DH600 | DH900 |
|-----------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| O | 58,12 | 44,84 | 35,67 | 32,10 |
| C | 8,58 | 12,67 | 5,60 | 1,60 |
| Si | 30,38 | 39,43 | 41,00 | 43,87 |
| Ca | 4,60 | 2,9 | 3,8 | 4,20 |
| Al | 0,93 | 0,78 | 1,98 | 2,73 |
| Fe | 0,27 | 0,19 | 0,94 | 1,13 |
| Mg | 0,42 | 0,17 | 0,47 | 0,98 |
| K | 0,08 | 0,11 | 0,61 | 0,71 |
| Na | 0,78 | 0,23 | 0,39 | 0,26 |
| Perte au feu (%) | 0,56 | 0,00 | 0,39 | 0,49 |

**Figure II-7** : Distribution granulométrique des particules de DB, DH300, DH600 et DH900.

II.5.3. Mesure dilatométrique par microscopie de chauffage

La Figure II-8 illustre la variation du rétrécissement (Equation 01) en fonction de la température de chauffage, et les silhouettes typiques de l'échantillon de diatomite en forme cylindrique (insérer (a-h)). On remarque que les dimensions de la silhouette de l'échantillon ont été réduites durant le processus de chauffage et les changements dimensionnels sont clairement appréciés en comparant les deux images à 31°C (a) et 1347°C (h). Jusqu'à 1200°C, la forme de l'échantillon de diatomite semble conservée. Avec l'augmentation continue de la température, le cylindre de diatomite commence à fondre à partir de la partie inférieure et la déformation de l'échantillon a été complètement atteinte à 1328°C sous son propre poids (Zhang et al. 2005; Bretcanu et al. 2009). Quant à la variation du rétrécissement, trois densifications ont été distinguées : une première commençant à 700°C (T1) et se termine à 1000°C (T2) évaluée à environ 5%, une deuxième étape entre T2 et T3 (1200°C), le rétrécissement dans ce cas diminue davantage (environ 25%), et en fin, une troisième où nous enregistrons le plus grand rétrécissement d'environ 38 % (T3 à T4 (1361°C)).

II.5.4. Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermo-Différentielle

On peut déduire de l'analyse ATG et ATD (Figure II-9) différentes tendances thermiques révélées de la diatomite. L'ATG de la diatomite brute présente trois étapes distinctes de perte de poids, tandis que l'ATD expose deux pics endothermiques et un faible pic exothermique. Dans la première étape, la diatomite montre une perte de poids d'environ 6,3 % jusqu'à 200°C en raison de la déshydratation de l'eau adsorbée à la surface (Bretcanu et al. 2009). La deuxième perte de poids d'environ 3,2 % à 600°C est accompagnée d'un pic endothermique faible signifiant que toutes les matières organiques restantes dans les frustules des diatomées ont été brûlées (Mohamedbakr and Burkitbaev 2009). Dans la troisième étape, une perte de poids située autour de 5% à 750°C accompagnée par un pic endothermique indiquant les processus de décomposition aines phases. L'augmentation de la température jusqu'à 1000°C, n'affecte pas le matériau, les paramètres étant constants. Une réaction exothermique faible a été observée à 900°C correspondant probablement à la cristallisation de la diatomite telle que représentée par les diffractogrammes DRX.

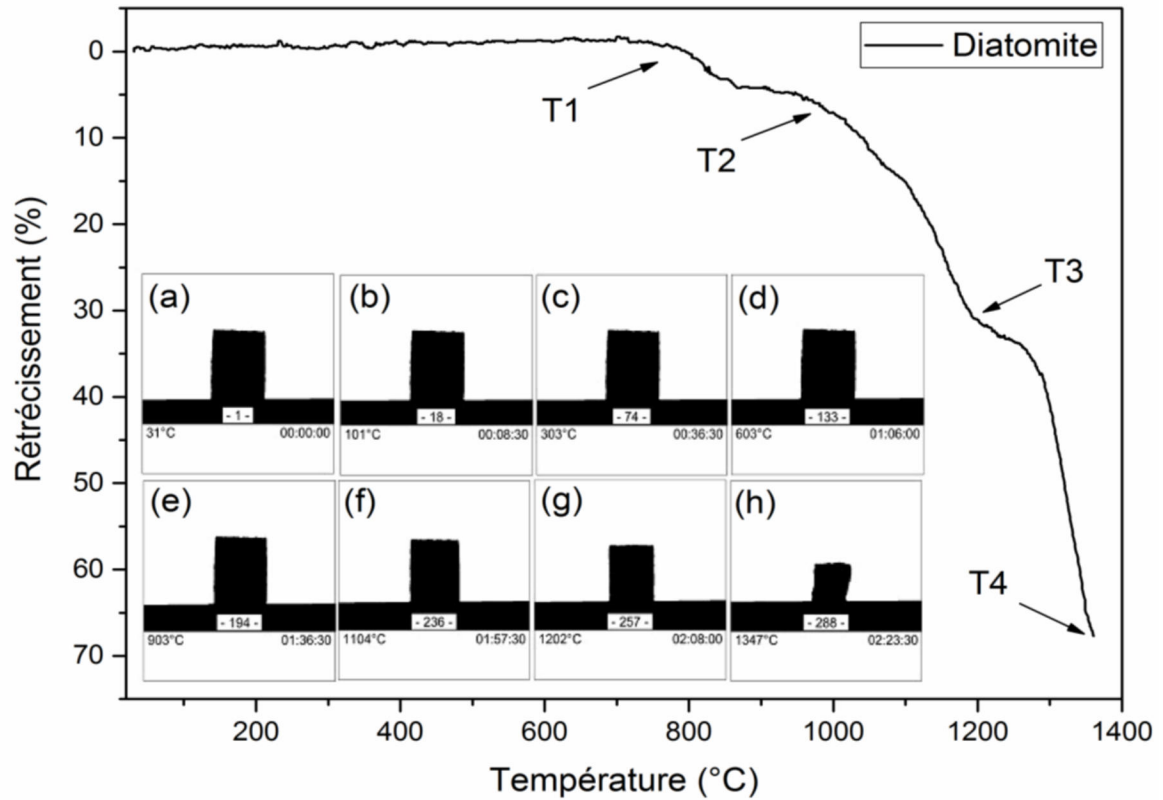


Figure II-8 : Variation du rétrécissement du cylindre de la diatomite brute compactée en fonction de la température. Insérés (a-h) : images des silhouettes des cylindres pendant le chauffage.

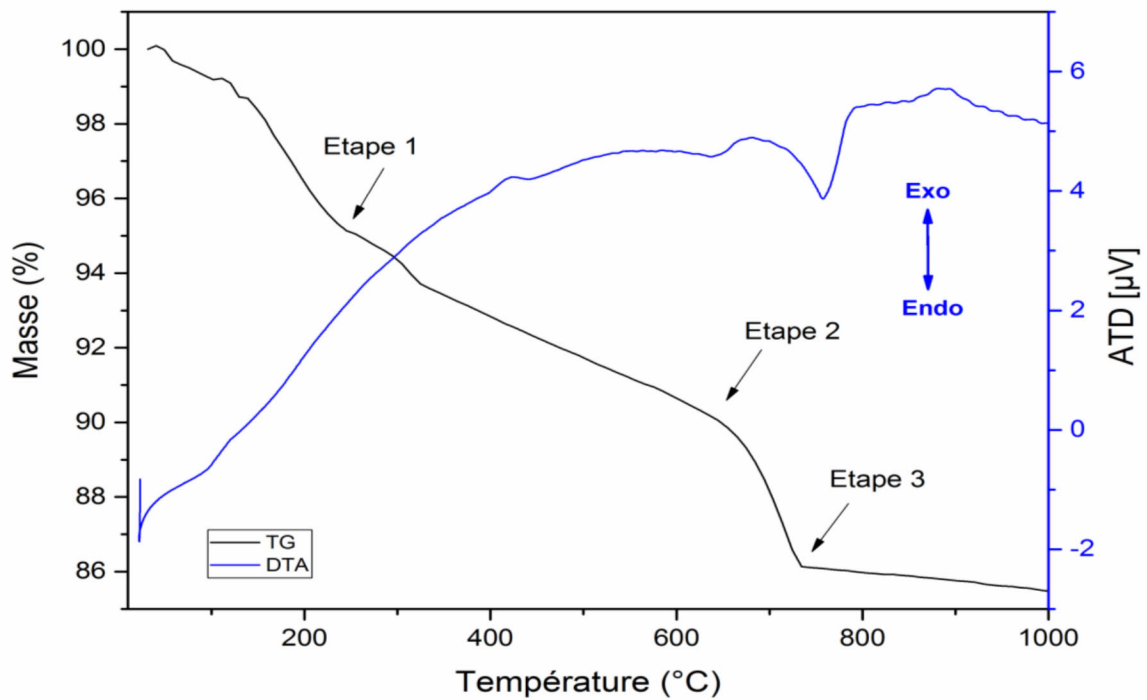


Figure II-9 : Analyse Thermo-Gravimétrique et Thermo-Différentielle de la diatomite brute.

II.5.5. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres IR de la diatomite brute et calcinée sont représentés sur la Figure II-10. L'analyse globale des spectres montre que le traitement thermique n'a pas apporté des changements importants dans les matériaux. En outre, les spectres semblent identiques à l'exception de certaines déformations qui ont été observées à 900°C.

Deux faibles bandes sont observées à 3628 et à 2507 cm^{-1} sur les spectres des matériaux DB et DH300 correspondant aux vibrations des groupements hydroxyle liés au groupe silanol (Si-OH). Les larges bandes centrées à 3400 cm^{-1} et à 1636 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations d'élongations des hydroxyles -OH et de flexion de H-O-H de l'eau absorbée sur la surface de la diatomite (Sun et al. 2013). Une bande à 1420 cm^{-1} est assignée à la vibration de déformation des liaisons C-H correspondent aux impuretés organiques apportées par les diatomées (Ye et al. 2015). On constate après calcination à 600°C que l'intensité de la bande C-H a diminué, et disparaît complètement à 900°C. Une bande observée autour de 875 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation de Si-O-Al (Sheshdeh et al. 2014), qui disparaît à 900°C (Yusan et al. 2012).

Les bandes d'élongation des liaisons siloxanes Si-O-Si sont assez difficiles à déceler à cause des interférences avec les autres bandes des impuretés minérales d'argile. Selon Smith (1998), les spectres infrarouges du dioxyde de silicium et des silicates se composent de trois bandes d'absorption caractéristiques attribuées aux liaisons (Si-O-Si). Les bandes d'absorption intenses à 1095 et 794 cm^{-1} proviennent respectivement de la vibration d'élongation des bandes asymétrique et symétrique de la silice et/ou du quartz, alors que celle à 467 cm^{-1} est attribuée à la bande de vibration de déformation de Si-O-Si, ces bandes n'ont pas été affectées par le traitement thermique.

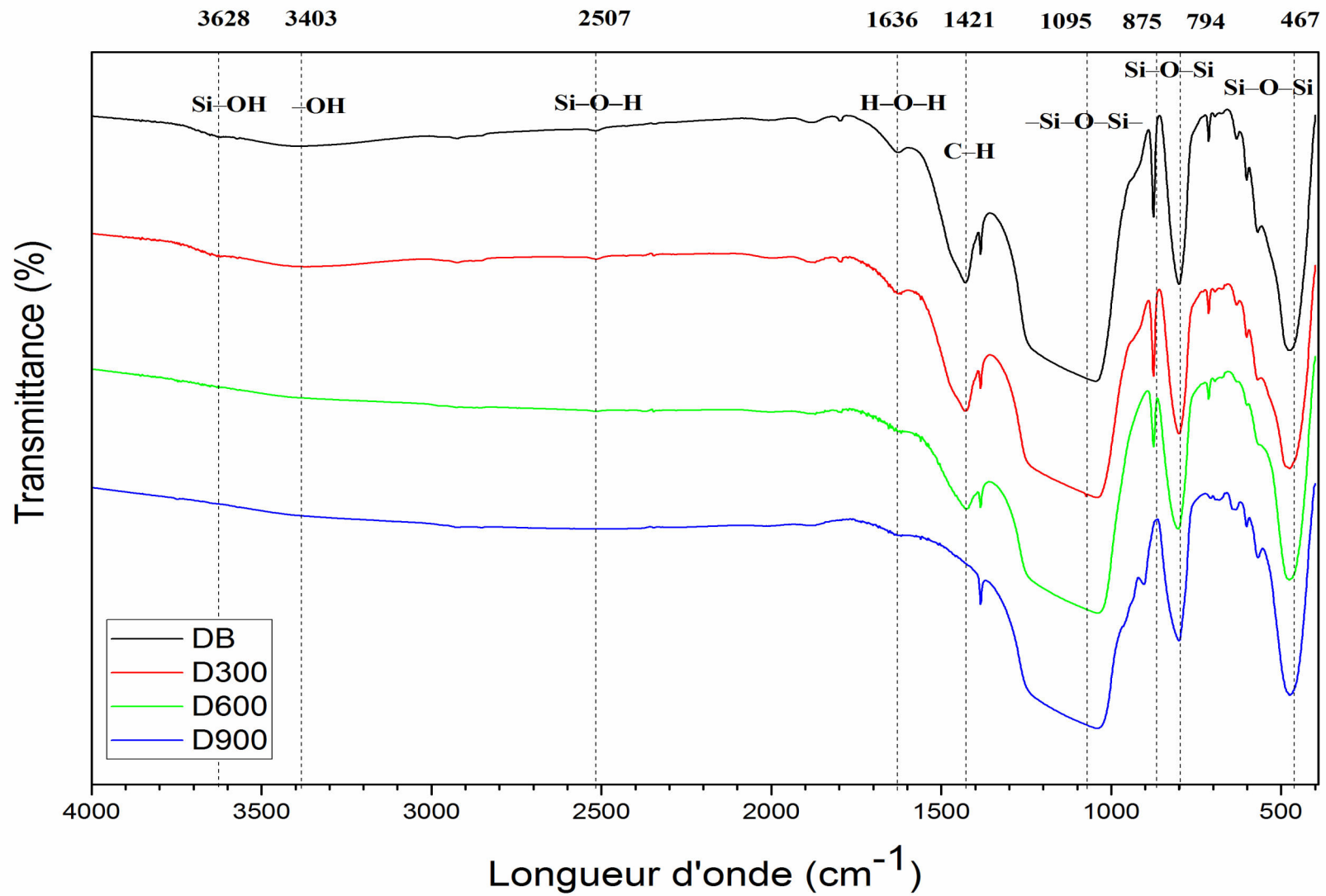


Figure II-10 : Spectres IR des diatomites DB, DH300, DH600 et DH900.

II.5.6. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la diatomite brute et calcinée est présentée dans la Figure II-11. On observe un large pic entre 18° et 25° qui est caractéristique d'une structure amorphe de l'opale-A non cristalline et qui peut être identifiée comme la silice amorphe hydratée biogénique (Sun et al. 2013). En plus, nous avons remarqué la présence de différents pictogrammes dont les principaux sont attribués au quartz à $2\theta = 21^\circ$ et 26° , à la calcite à $2\theta = 29^\circ$, 36° et 40° et certaines impuretés minérales telles que la Montmorillonite et l'Ancrite sont également notées. Après le traitement thermique, la structure minérale de la diatomite n'a pas changé de façon spectaculaire jusqu'à 600°C , à l'exception d'une légère diminution de l'intensité des pics de la calcite et du quartz. Cependant, une nouvelle phase cristalline attribuée à la Wollastonite apparaît sur le diffractogramme du matériau DH900 à $2\theta = 27^\circ$ et 32° et nous avons remarqué aussi que presque tous les pics du quartz et de la calcite ont disparu après traitement à 900°C . L'apparition de cette phase cristalline s'explique par la réaction entre la silice présente en abondance dans les diatomées et la chaux libérée par la réaction de décomposition de la calcite (Sun et al. 2013), (Ibrahim and Selim 2012). Cette nouvelle transformation de phase est fortement liée à la disparition des pics de quartz et de calcite. Cette même constatation a été rapportée par Ibrahim (2007) dont une augmentation substantielle de 45% à 52,7% a été remarquée de l'intensité du pic de la Wollastonite durant une calcination de 5h à 600°C .

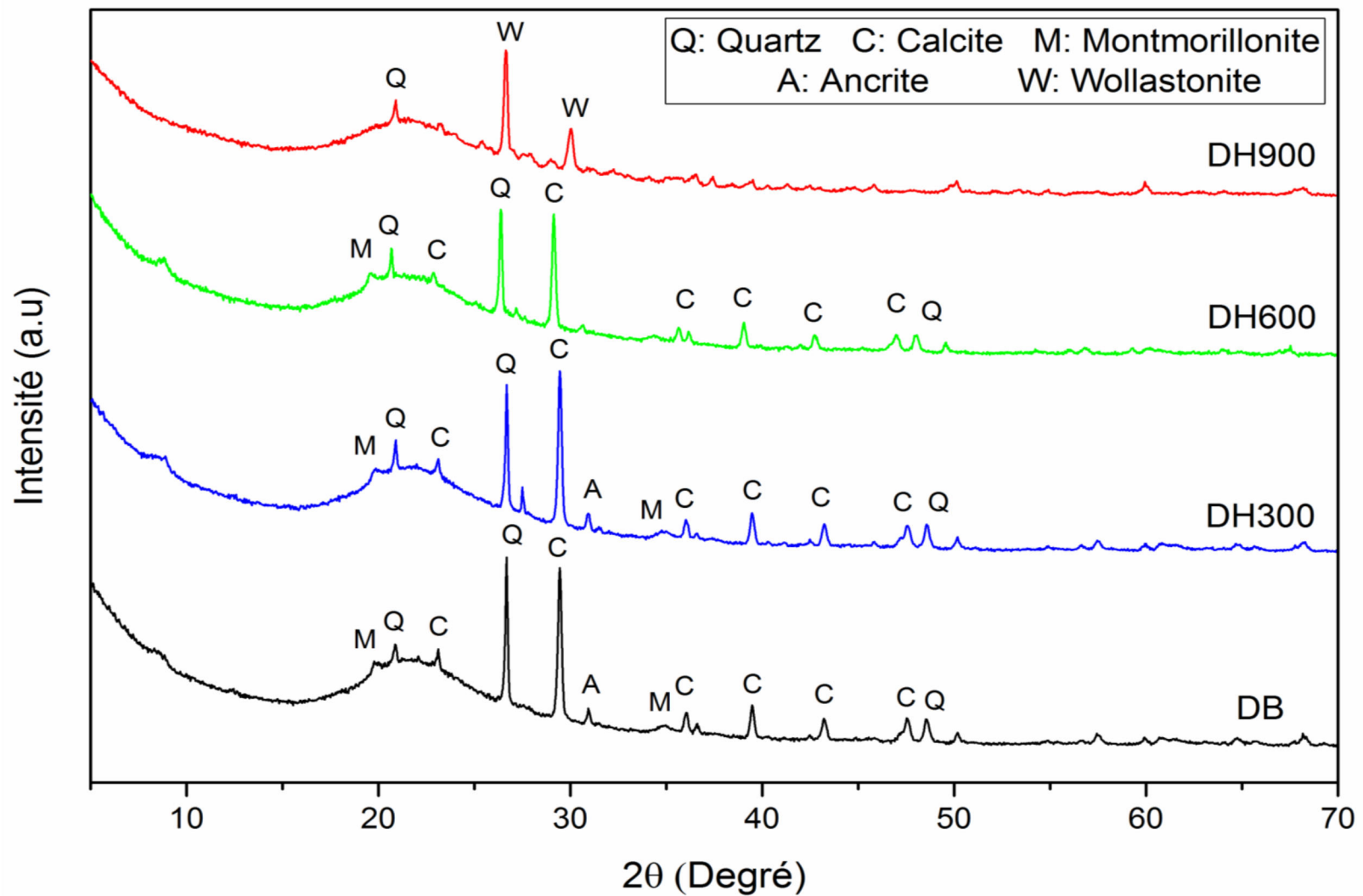


Figure II-11 : Analyse de diffraction des Rayons X de DB, DH300, DH600 et DH900.

II.5.7. Microscope électronique à balayage

Comme montré sur la Figure II-12 ((b) et (c)), la forme du disque des diatomées genre *Coscinodiscus radiatus* connu aussi sous le nom *Coscinodiscus centralis*, n'a pas été déformée après traitement thermique à 600°C et les matériaux montrent encore des signes de la structure d'origine (Figure II-12 (a)). Un réseau poreux bien développé et une nouvelle distribution du volume des pores suivie par une légère augmentation de l'ouverture des diamètres des pores allant jusqu'à une structure macro et mésoporeuse. De plus, les aspects concaves et convexes de la surface ont presque disparu et une surface plus lisse a été formée (Mohamedbaktar and Burkitbaev 2009). Comme rapporté par (Ediz et al. 2010), le traitement thermique est approprié pour augmenter la perméabilité de la diatomite en raison de l'élimination des impuretés existante sous forme de matières organiques. La déconstruction de la forme du disque de squelette des diatomées ainsi que le rétrécissement des pores se sont produits à 900°C (Figure II-12 (d)). Cette même observation a été rapportée par Rangriwatananon et al. (2008), quant à la forme de la diatomite aux différents traitements thermique et acide.

II.5.8. Analyse par BET

La surface spécifique d'une poudre a été estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (insérer dans la Figure II-13) et les courbes de distribution de la taille des pores correspondants au Barrett, Joyner et Halenda (BJH) des échantillons DB, DH300, DH600 et DH900 sont représentés sur la Figure II-13.

L'adsorption/désorption de N₂ présente des isothermes d'adsorption de type II avec une boucle d'hystérésis H3 selon la classification de l'Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) (Gregg and Sing 1982). Cette boucle d'hystérésis de cette isotherme est associée au remplissage des mésopores par condensation capillaire, impliquant que les pores sont principalement étroits et en forme de fente (Sing and Williams 2004). Par ailleurs, l'augmentation de la quantité adsorbée de N₂ à proximité de la pression relative de 1, reflète l'existence des macropores dans tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon DH900.

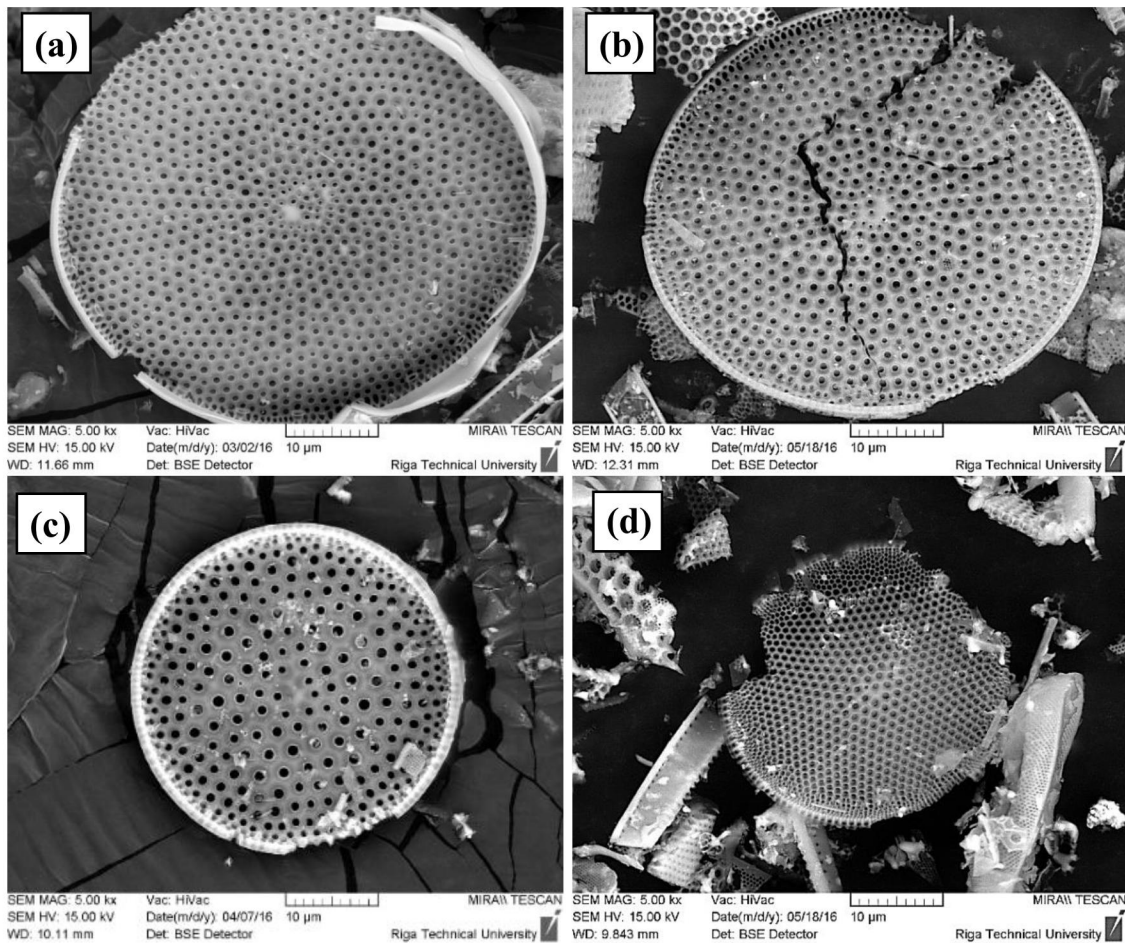


Figure II-12 : Micrographie électronique à balayage de diatomites (a) DB, (b) DH300 (c) DH600 et (d) DH900.

Les paramètres structuraux des pores, tels que la surface spécifique (S_{BET}), le volume des pores (V_{pore}) et la taille moyenne des pores (T_{pore}), sont regroupés dans le Tableau II-7.

Il est évident de dire que jusqu'à 600°C, la forme des isothermes des échantillons chauffés n'a pas été très affectée. Cependant, le traitement de la diatomite à des températures plus élevées (900°C) diminue non seulement l'adsorption de l'azote, ce qui est indiqué par un affaiblissement de l'hystérésis, mais aussi la surface spécifique et le volume des pores reflétant la déconstruction de la structure poreuse des diatomées (Yuan et al. 2013).

Tableau II-7 : Paramètres structuraux de la diatomite calcinée à différentes températures.

| Échantillons | Surface spécifique S_{BET} ($m^2.g^{-1}$) | Volume des pores V_{pore} ($cm^3.g^{-1}$) | Taille moyenne des pores T_{pore} (nm) |
|--------------|--|--|---|
| DB | 31.650 | 0.045 | 3.79 |
| DH300 | 27.877 | 0.040 | 3.82 |
| DH600 | 20.536 | 0.034 | 4.00 |
| DH900 | 5.172 | 0.009 | 3.96 |

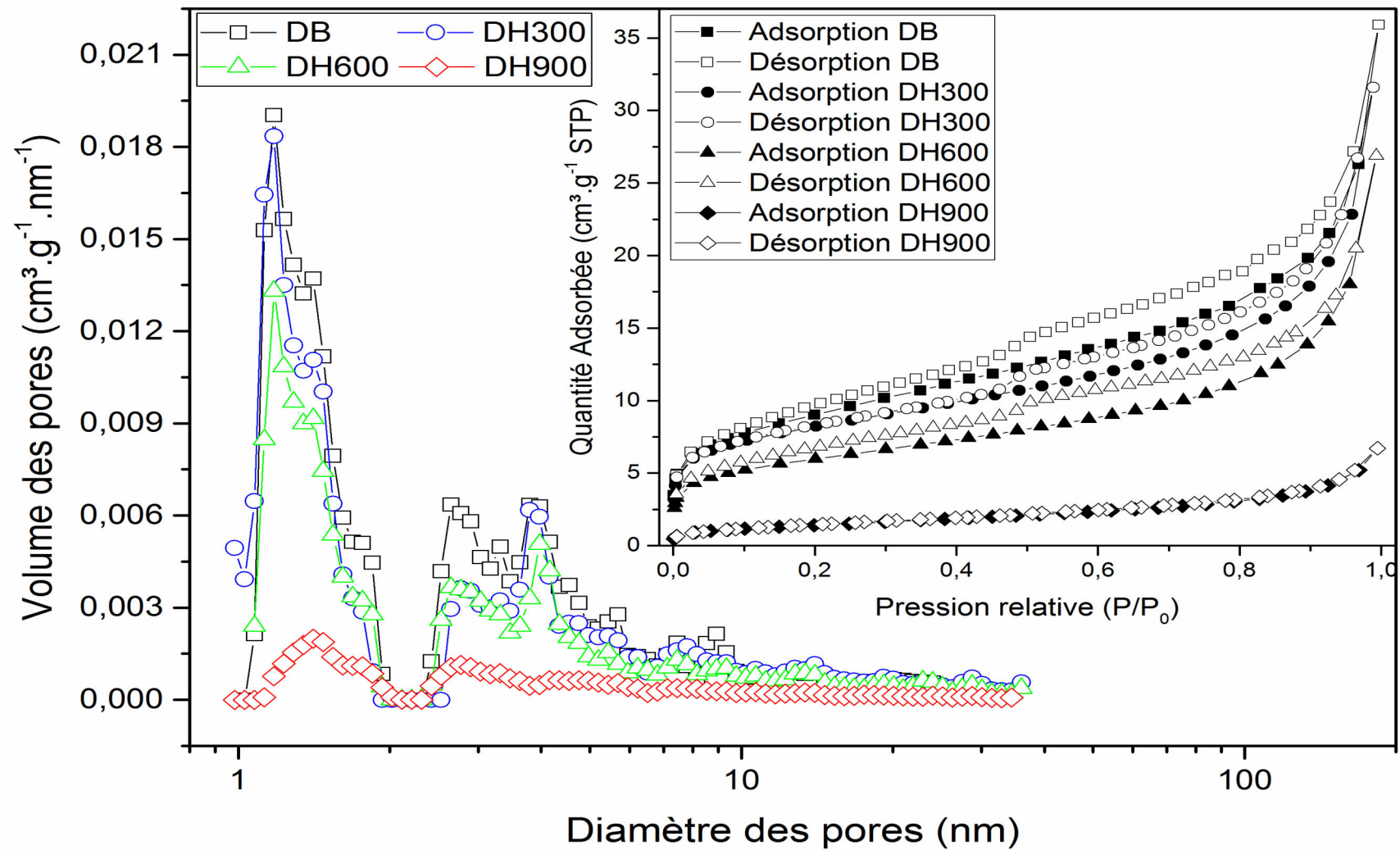


Figure II-13 : Courbes de distribution de la taille des pores et les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (insérer) d'échantillons de diatomite brute et calcinés.

II.6. EFFET D L'ECHANTILLONNAGE DU MATERIAU

Au cours de nos investigations, nous avons rencontré certaines difficultés quant à l'homogénéité du matériau utilisé. Après enquête sur terrain, nous nous sommes aperçus que faire son propre échantillonnage ou bien laisser les opérateurs le faire peut jouer sur la suite de notre travail, particulièrement les résultats de caractérisation obtenus.

C'est pourquoi, nous présentons dans cette partie des résultats que nous avons obtenus au début de notre travail. Le matériau a été recueilli par une tierce personne. Une partie a été séchée (Dt-100) et l'autre a été chauffée à 300°C (Dt-300). Les deux matériaux obtenus ont été caractérisés par MEB, DRX et BET

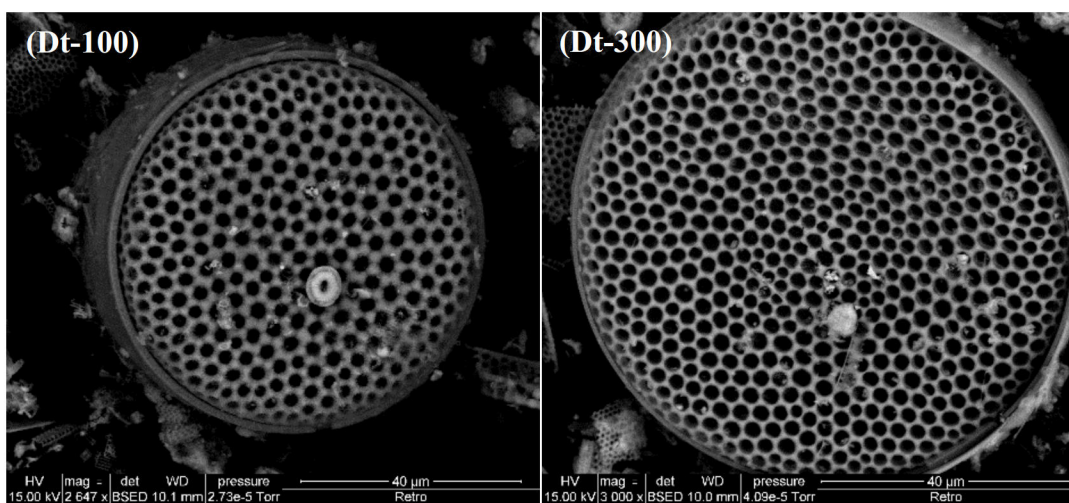


Figure II-14 : Microscopie électronique à balayage de Dt-100 et Dt-300.

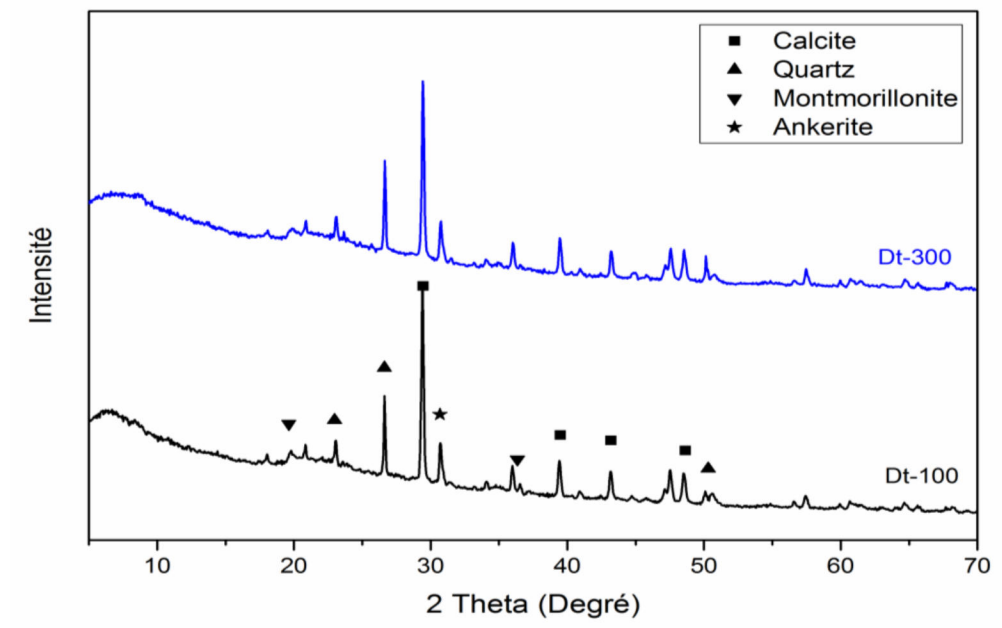


Figure II-15 : Diffractogramme RX de Dt-100 et Dt-300.

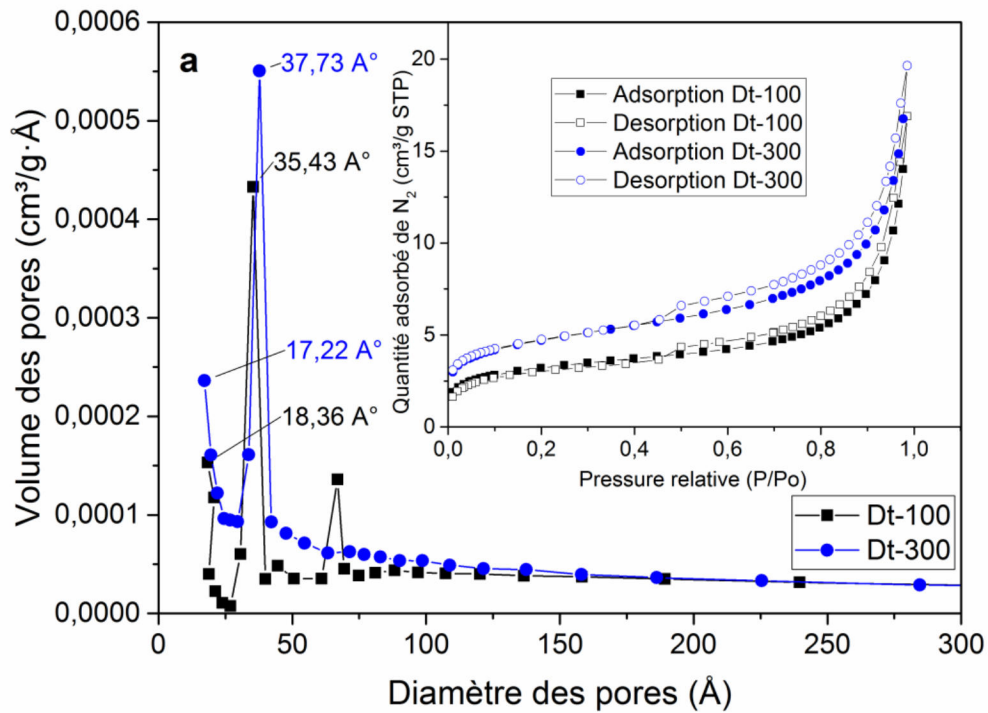


Figure II-16 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ (inséré) et la courbe de distribution de la taille des pores selon BJH de Dt-100 et Dt-300

Tableau II-8 : Caractéristiques de la texture de la diatomite avant et après traitement.

| Matériaux | Surface Spécifique | Taille des pores | Volume des pores |
|-----------|---------------------|------------------|----------------------|
| | (m ² /g) | (Å) | (cm ³ /g) |
| Dt-100 | 11,09 | 94,22 | 0,026 |
| Dt-300 | 16,12 | 75,43 | 0,030 |

La morphologie externe et la microstructure des échantillons Dt-100 et Dt-300 ont été observées par microscope électronique à balayage (SEM) sur HITACHI S-4800. La Figure II-14, révèle un squelette inchangé et montre toujours la structure d'origine après traitement à 300°C. Le même comportement a été rapporté par Mohamedbakr and Burkitbaev (2009).

Les pictogrammes du DRX ont été enregistrés à une vitesse de balayage de 4°/min en utilisant un diffractomètre XPERT PRO PHILIPS. Les diffractogrammes à première vue présentent le même fond minéralogique.

La surface spécifique a été obtenue par le Micromeritics Tristar 3000. Elle a été calculée en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) à point multiple, et le volume total des pores a été évalué à partir de l'adsorption du N₂. La distribution de la taille des pores a été calculée en utilisant la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH). D'après ces données nous avons obtenus des valeurs différentes par rapport aux matériaux notés DB et DH300 (Tableau II-7)

Donc, il était nécessaire de travailler avec le matériau que nous avons ramené nous-même de l'unité de SIG pour éviter toute autre ambiguïté par rapport à l'interprétation des résultats de l'adsorption des colorants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Asadi Z, Norouzbeigi R (2017) Optimization of colloidal nanosilica production from expanded perlite using Taguchi design of experiments. *Ceram Int* 43:11318–11323. doi: 10.1016/j.ceramint.2017.05.332
- Bretcanu O, Chatzistavrou X, Paraskevopoulos K, et al (2009) Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass (R) powder. *J Eur Ceram Soc* 29:3299–3306. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.035
- Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF (2009) Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *J Hazard Mater* 165:279–284. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.108
- Durán-Jiménez G, Hernández-Montoya V, Montes-Morán MA, et al (2014) Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method. *Microporous Mesoporous Mater* 199:99–107. doi: 10.1016/j.micromeso.2014.08.013
- Ediz N, Bentli I, Tatar I (2010) Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *Int J Miner Process* 94:129–134. doi: 10.1016/j.minpro.2010.02.004
- Gmbh VDEV, Ag RS, Rechte A (2010) International Standard.
- Gregg SJ, Sing KSW (1982) Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed. Academic Press, London
- Ho YS, Chiang TH, Hsueh YM (2005) Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochem* 40:119–124. doi: 10.1016/j.procbio.2003.11.035
- Ibrahim SS (2007) Preparation of wollastonite mineral from Egyptian crude minerals.
- Ibrahim SS, Selim AQ (2012) Heat treatment of natural diatomite. *Physicochem Probl Miner Process* 48:413–424. doi: 10.5277/ppmp120208
- Kivak T (2014) Optimization of surface roughness and flank wear using the Taguchi method in milling of Hadfield steel with PVD and CVD coated inserts. *Meas J Int Meas Confed* 50:19–28. doi: 10.1016/j.measurement.2013.12.017

- Kousha M, Daneshvar E, Sohrabi MS, et al (2012) Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*. *Chem Eng J* 192:67–76. doi: 10.1016/j.cej.2012.03.057
- Kundu A, SenGupta B, Hashim MA, Redzwan G (2015) Taguchi optimisation approach for chromium removal in a rotating packed bed reactor. *J Taiwan Inst Chem Eng* 57:91–97. doi: 10.1016/j.jtice.2015.05.022
- Lim AP, Aris AZ (2014) Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochem Eng J* 87:50–61. doi: 10.1016/j.bej.2014.03.019
- Mohamedbakt H, Burkitbaev M (2009) Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk / Kazakhstan. *Open Mineral J* 3:12–16.
- Rahmani M, Kaykhani M, Sasani M (2018) Application of Taguchi L16 design method for comparative study of ability of 3A zeolite in removal of Rhodamine B and Malachite green from environmental water samples. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 188:164–169. doi: 10.1016/j.saa.2017.06.070
- Rangriwatananon K, Chaisena A, Thongkasam C (2008) Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites. *J Porous Mater* 15:499–505. doi: 10.1007/s10934-007-9098-2
- Sar P, Kazy S., Asthana R., Singh S. (1999) Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas aeruginosa*. *Int Biodeterior Biodegradation* 44:101–110. doi: 10.1016/S0964-8305(99)00064-5
- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, et al (2014) Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* 45:1792–1802. doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.020
- Sing K, Williams R (2004) Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials. *Adsorpt Sci Technol* 22:773–782. doi: 10.1260/0263617053499032

- Smith B (1998) *Infrared Spectra Interpretation*. New York, Washington
- Sun Z, Zhang Y, Zheng S, et al (2013) Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials. *Thermochim Acta* 558:16–21. doi: 10.1016/j.tca.2013.02.005
- Ye X, Kang S, Wang H, et al (2015) Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *J Hazard Mater* 289:210–218. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.052
- Yuan P, Liu D, Tan DY, et al (2013) Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu(II) adsorption: The effects of heating pretreatment. *Microporous Mesoporous Mater* 170:9–19. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.11.030
- Yusan S, Gok C, Erenturk S, Aytas S (2012) Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. *Appl Clay Sci* 67–68:106–116. doi: 10.1016/j.clay.2012.05.012
- Zhang X, Liu X, Meng G (2005) Sintering kinetics of porous ceramics from natural diatomite. *J Am Ceram Soc* 88:1826–1830. doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00288.x

Chapitre III

Adsorption des colorants en mode batch

III.1. ESSAIS PRELIMINAIRES D'ELIMINATION DE SRL-150

Les résultats préliminaires, de l'élimination du colorant Orange Bezaktiv (SRL-150), concernent l'utilisation des premiers échantillons de diatomite que nous avons obtenus par l'intermédiaire d'une tierce personne. La diatomite a été utilisée à l'état brut (Dt-100) et traitée à 300°C (Dt-300).

III.1.1. Effet du pH

L'effet du pH initial sur l'adsorption de SRL-150 sur Dt-100 et Dt-300 est étudié dans la gamme de 2 à 11 (temps de contact = 1h, $C_i = 50\text{mg/L}$ et $m = 100\text{mg}$) et les résultats sont illustrés dans la Figure III-17. La capacité d'adsorption du colorant SRL-150 augmente lorsque le pH de la solution diminue. Les capacités maximales d'adsorption du colorant SRL-150 ont été observées au pH acide (2) et elles sont de 20,2 et 23,8 mg.g^{-1} respectivement pour Dt-100 et Dt-300. Alors que les capacités d'adsorption les plus faibles ont été obtenues à pH 11 (2,3 et 3,2 mg.g^{-1} respectivement). Ceci est probablement dû à la protonation de la surface des adsorbant, engendrant de ce fait, des attractions électrostatiques pour le colorants SRL-150 qui semble être anionique (Ncibi et al. 2009).

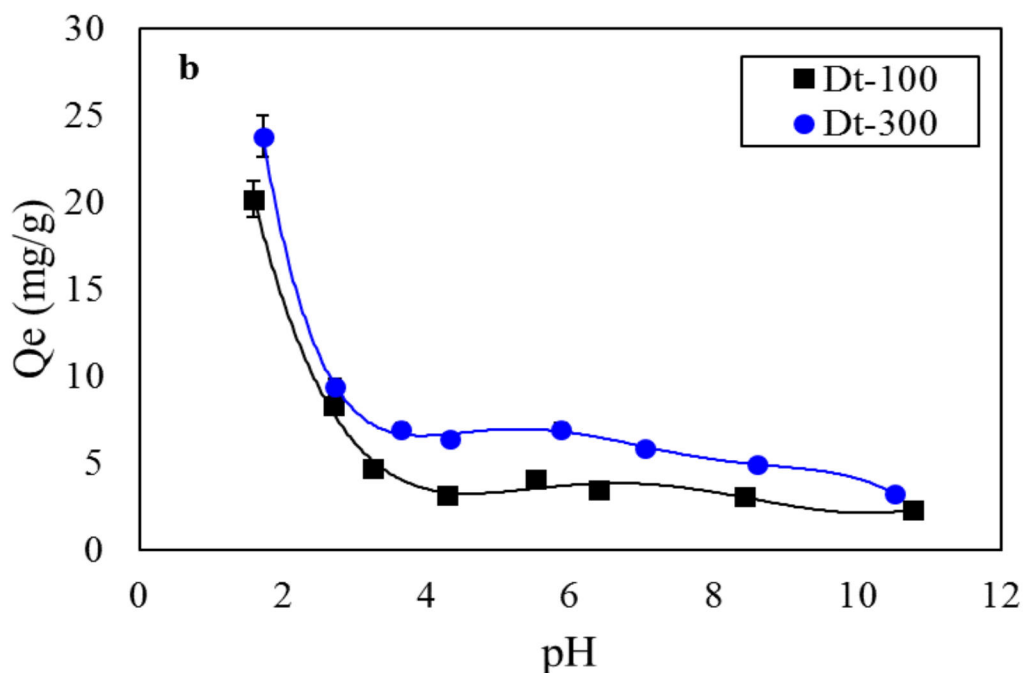


Figure III-17 : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du colorant SRL-150.

III.1.2. Effet du temps de contact

L'étude est réalisée à des intervalles de temps allant de 5 à 300 min, au pH optimisé ($\text{pH} = 2$), et en maintenant C_i et m constantes. Comme c'est montré dans la Figure III-18 (a), durant les 20 premières minutes, la quantité éliminée augmente très rapidement et atteignent des quantités d'environ 16,13 et 17,33 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ respectivement pour Dt-100 et Dt-300. Après 3h, aucun changement significatif dans l'élimination du colorant SRL-150 n'a été observé. Le temps requis pour atteindre l'état de saturation des adsorbants est de 30 min.

Ces résultats sont probablement dus au fait qu'au cours de l'étape initiale, un grand nombre de sites actifs sur l'adsorbant a été disponible pour interagir avec les molécules de l'adsorbant (SRL-150). Après cela, l'occupation progressive a diminué cette tendance jusqu'à l'état d'équilibre où les adsorbants seront saturés.

La forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre (Figure III-18 (a) (inséré)) nous a permis de déterminer les paramètres cinétiques pour l'adsorption de SRL-150 (Tableau III-9).

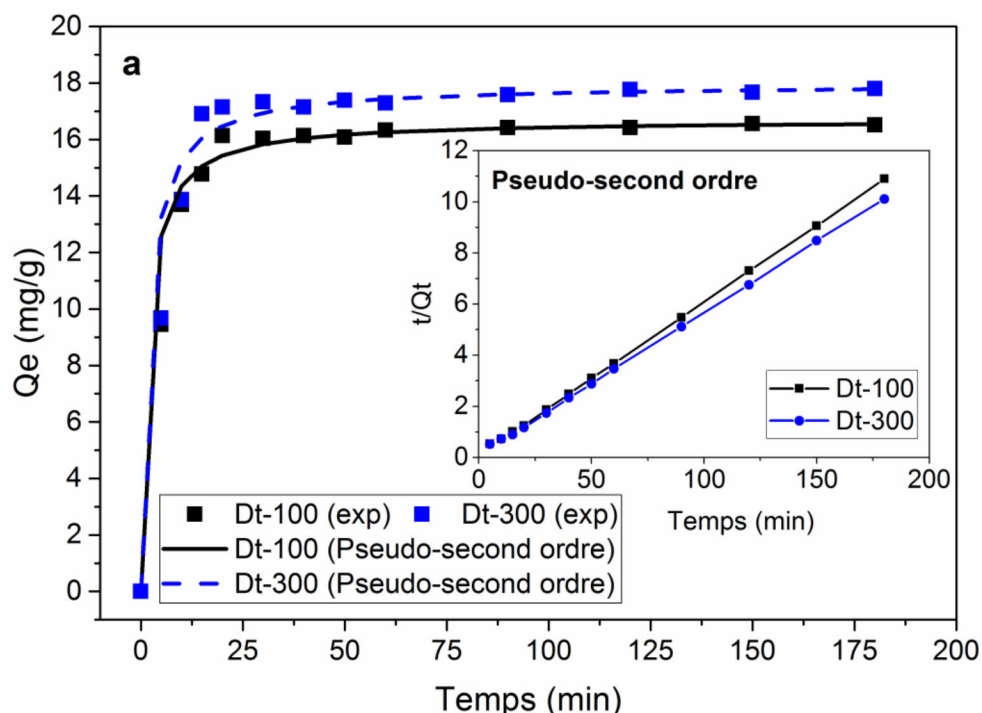


Figure III-18 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant SRL-150 et la représentation graphique du modèle cinétique pseudo-second ordre (inséré).

Compte tenu des coefficients de corrélation dans le Tableau III-9, l'adsorption de SRL-150 est bien ajustée par le modèle cinétique pseudo-second-ordre. Ainsi, les capacités théoriques d'adsorption sont très proches des capacités expérimentales calculées par le modèle cinétique pseudo-second-ordre. Des résultats similaires ont été rapportés par Zhang et al. (2013).

III.1.3. Effet de la concentration initiale de SRL-150

L'effet de la concentration initiale du colorant de SRL-150 a été étudié sur une gamme de concentration allant de 10 à 500 mg.L⁻¹. A partir de la Figure III-19 (b), nous observons une augmentation continue de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale de SRL-150 sans atteindre le point de saturation des adsorbants. Comme rapporté par Sheshdeh et al. (2014), cela s'explique par l'augmentation de la force d'entraînement due au gradient de concentration à l'interface Liquide/Solide. Il en ressort du Tableau III-9 que les données expérimentales d'adsorption sont en bon accord avec le modèle de Freundlich avec un coefficient de régression R² de 0,99 pour les deux adsorbants utilisés. Selon les hypothèses de Freundlich, cela signifie : une surface hétérogène des deux matériaux et l'adsorption en multicouche est le probable phénomène de l'adsorption de SRL-150.

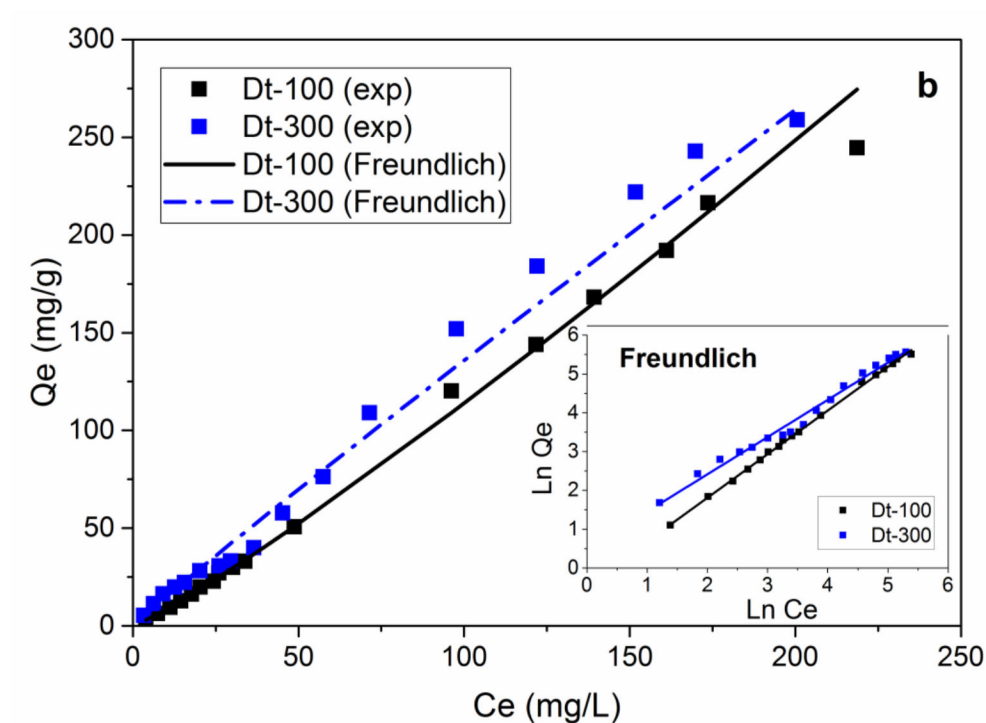


Figure III-19 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant SRL-150 et la représentation graphique du modèle isotherme de Freundlich (inséré).

Tableau III-9 : Paramètres cinétiques et isothermes d'adsorption du colorant SRL-150 sur Dt-100 et Dt-300.

| Adsorbants | Pseudo-second order | | | Freundlich | | |
|---------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|-------|----------------|
| | Q _e | K ₂ | R ² | K _F | 1/n | R ² |
| Dt-100 | 16.69 | 0.0363 | 0.99 | 0.642 | 1.125 | 0.99 |
| Dt-300 | 17.95 | 0.0314 | 0.99 | 1.636 | 0.957 | 0.97 |

III.2. ELIMINATION DE R-ETL

1. Après s'être rendu compte de la différence de structure que peut avoir le matériau utilisé, nous avons effectué l'échantillonnage nous-même et nous avons ramené la quantité suffisante pour toute l'étude.
2. Le matériau brut a été noté, pour rappel DB et ceux traités DH300, DH600 et DH900.

III.2.1. Effet du pH de la solution

Comme montré sur la Figure III-20, le pH de la suspension affecte d'une manière significative l'élimination du colorant R-ETL. Nous avons remarqué une diminution des capacités d'adsorption avec l'augmentation du pH de la suspension. Les quantités maximales du colorant R-ETL adsorbées sont obtenues à pH 2 avec 12,7, 13,5, 15,2 et 8,8 mg.g⁻¹ respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900, tandis que les quantités les plus faibles sont enregistrées à pH 10 avec 0,43, 0,1, 2,3 et 1,2 mg.g⁻¹ respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900.

Les capacités d'adsorption les plus élevées obtenues à pH acide peuvent être dues à l'effet de protonation des groupements fonctionnels superficiels des adsorbants. Les matériaux acquièrent une charge globale positive due à la présence en excès des protons, fournissant de fortes attractions électrostatiques entre la surface des adsorbants et les radicaux anionique de la molécule du colorant R-ETL. La diminution des capacités d'adsorption observées à pH basique est probablement attribuable à la concurrence, pour occuper les mêmes sites actifs d'adsorption, entre les ions hydroxyles présents en excès et les molécules du colorant R-ETL (Ncibi et al. 2009). Donc, le processus mis en jeu, lors de la présente étude, semble être essentiellement due à un phénomène d'attraction électrostatique (Akar et al. 2009; Duranoglu et al. 2012).

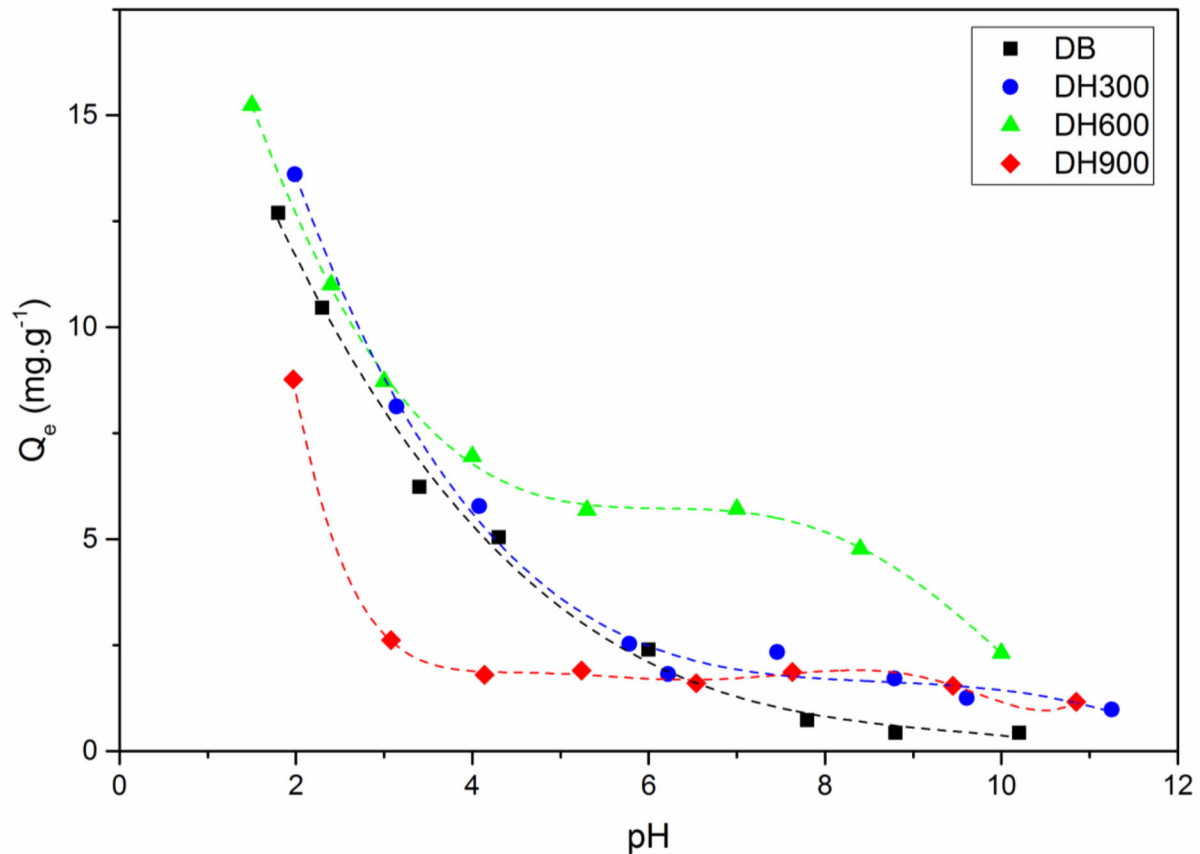


Figure III-20 : Influence du pH de la suspension sur la capacité d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900.

III.2.2. Effet du temps de contact

Les résultats illustrés dans la Figure III-21, montrent une augmentation très rapide des capacités d'adsorption durant les 20 premières minutes, où des quantités d'adsorption de 11,3, 12,5, 13, 5 et 6,2 mg.g⁻¹ ont été enregistrées respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la phase solide (DB, DH300, DH600 et DH900) et la phase liquide (solution contenant le colorant R-ETL) est de 30 min. L'extension du temps de contact jusqu'à 180 min (3 heures) n'a pas entraîné une amélioration significative et la capacité d'adsorption demeure presque constante.

L'augmentation très rapide des quantités adsorbées à l'étape initiale est probablement due à l'abondance des sites actifs facilement accessibles par les molécules du colorant R-ETL. Le ralentissement du processus d'adsorption est peut être dû à la réduction du nombre des sites actifs disponibles en surface des adsorbants ou à leur saturation ; cela crée des forces répulsives entre les molécules du colorant adsorbées et les molécules en solution (Caner et al. 2009; El Haddad et al. 2012).

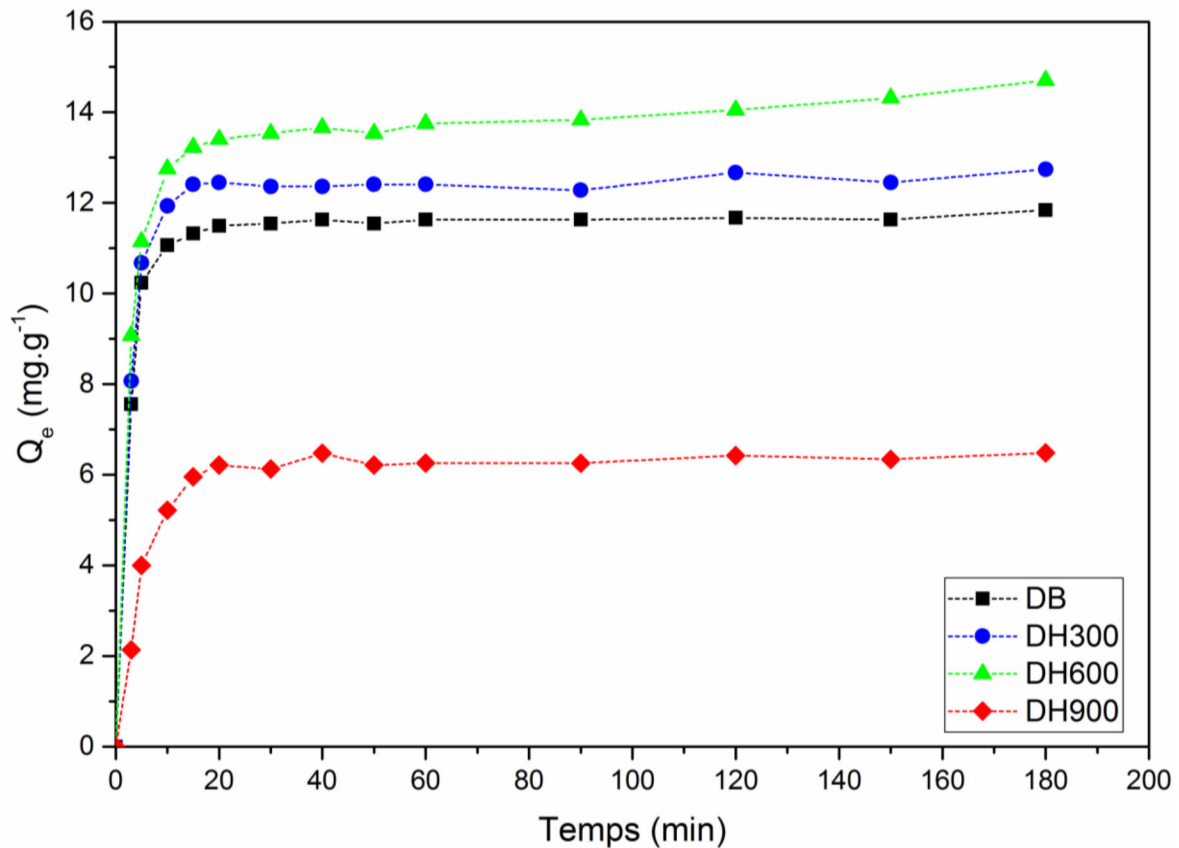


Figure III-21 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant R-ELT sur DB, DH300, DH600 et DH900.

L'étude cinétique du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900 est importante pour comprendre la dynamique de la réaction d'adsorption en termes de constantes de vitesse. Ainsi les paramètres de la cinétique fournissent des informations pour la conception et la modélisation du processus d'adsorption. Quatre modèles cinétiques : Pseudo-premier ordre, Pseudo-second ordre, diffusion intra particulaire et diffusion extra particulaire ont été utilisés pour examiner les données expérimentales obtenues.

Au cours de ces dernières décennies, la régression linéaire a été l'un des outils les plus viables définissant la meilleure relation d'ajustement, en analysant mathématiquement les systèmes d'adsorption et vérifiant la cohérence des hypothèses théoriques d'un modèle pour la description des cinétiques ou des isothermes d'adsorption (Behnamfard and Salarirad 2009; Foo and Hameed 2010).

En plus du coefficient de corrélation (R^2) qui est un très bon indicateur de l'efficacité d'un modèle à représenter le phénomène d'adsorption ; Actuellement, plusieurs auteurs utilisent des fonctions d'erreurs mathématiques pour vérifier l'uniformité des prédictions théoriques d'un modèle. Le RMSE (Root Mean Squared Error) a été calculé (Equation 05) pour supporter le modèle d'adsorption le mieux adapté :

$$\text{RMSE} = 100 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (q_e^{\text{exp}} - q_e^{\text{cal}})^2} \quad (\text{Eq.5})$$

Où :

q_e^{exp} et q_e^{cal} (mg.g^{-1}) sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre de R-ETL obtenues expérimentalement et estimées par le modèle, et N est le nombre de mesures effectuées.

Sur le plan analytique, l'applicabilité et le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux ont été déterminés en se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) les plus proches de 1 d'une part, et d'autre part sur le pourcentage de déviation des erreurs les plus faibles possibles.

Le Tableau III-10 regroupe les valeurs des paramètres cinétiques, les coefficients de corrélation (R^2) et les erreurs calculées pour chaque modèle.

Tableau III-10 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900.

| | Pseudo 1 st order | | | | | Pseudo 2 nd order | | | | |
|--------------|------------------------------|--------------------|----------|------|-------|------------------------------|--------------------|----------|------|-------|
| | Q_e^{exp} | Q_e^{cal} | k_{1p} | RMSE | R^2 | Q_e^{exp} | Q_e^{cal} | k_{2p} | RMSE | R^2 |
| DB | 11,84 | 0,97 | 0,0096 | 3,06 | 0,19 | 11,84 | 11,79 | 0,11 | 0,48 | 0,99 |
| DH300 | 12,74 | 1,08 | 0,0098 | 3,29 | 0,19 | 12,74 | 12,67 | 0,09 | 0,49 | 0,99 |
| DH600 | 14,70 | 2,77 | 0,0110 | 3,33 | 0,48 | 14,70 | 14,56 | 0,03 | 0,44 | 0,99 |
| DH900 | 6,482 | 0,78 | 0,0112 | 1,88 | 0,14 | 6,482 | 6,51 | 0,07 | 0,47 | 0,99 |

| | Diffusion Intra-particulaire | | | Diffusion Extra-particulaire | | |
|--------------|------------------------------|------|-------|-------------------------------------|------|-------|
| | k_p | RMSE | R^2 | D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) | RMSE | R^2 |
| DB | 0,47 | 2,44 | 0,37 | 1,05E-06 | 3,00 | 0,47 |
| DH300 | 0,51 | 2,62 | 0,37 | 1,05E-06 | 3,23 | 0,43 |
| DH600 | 0,62 | 2,71 | 0,45 | 8,87E-07 | 3,27 | 0,69 |
| DH900 | 0,34 | 1,32 | 0,52 | 1,31E-06 | 1,69 | 0,64 |

A l'exception du modèle cinétique de pseudo 2nd ordre, les faibles valeurs des coefficients de corrélation (R^2) et le pourcentage des erreurs RMSE obtenus pour les autres modèles montrent une mauvaise régression, indiquant également une description insuffisante du phénomène de fixation des molécules du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900. Cependant, les meilleures corrélations ont été obtenues avec le modèle pseudo-second ordre avec des valeurs de R^2 les plus élevées (> 0.99) et les erreurs RMSE les plus faibles ($< 1\%$). En outre, les valeurs de Q_e calculées par ce modèle sont proches à celles obtenues expérimentalement, cela confirme, encore une fois, le bon ajustement de ce modèle aux résultats expérimentaux. Cette forte adéquation suppose que deux réactions en série ou en parallèle se produisent au cours du processus d'adsorption du colorant R-ETL : la première est rapide et atteint l'équilibre rapidement et la seconde est une réaction plus lente qui peut se poursuivre pendant une longue période. Cette dernière hypothèse est confirmée aussi par le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris, indiquant que la taille de la majorité des pores est supérieure à la taille moléculaire du colorant R-ETL, ce qui peut réduire la résistance de la diffusion de masse interne (Khambhaty et al. 2009).

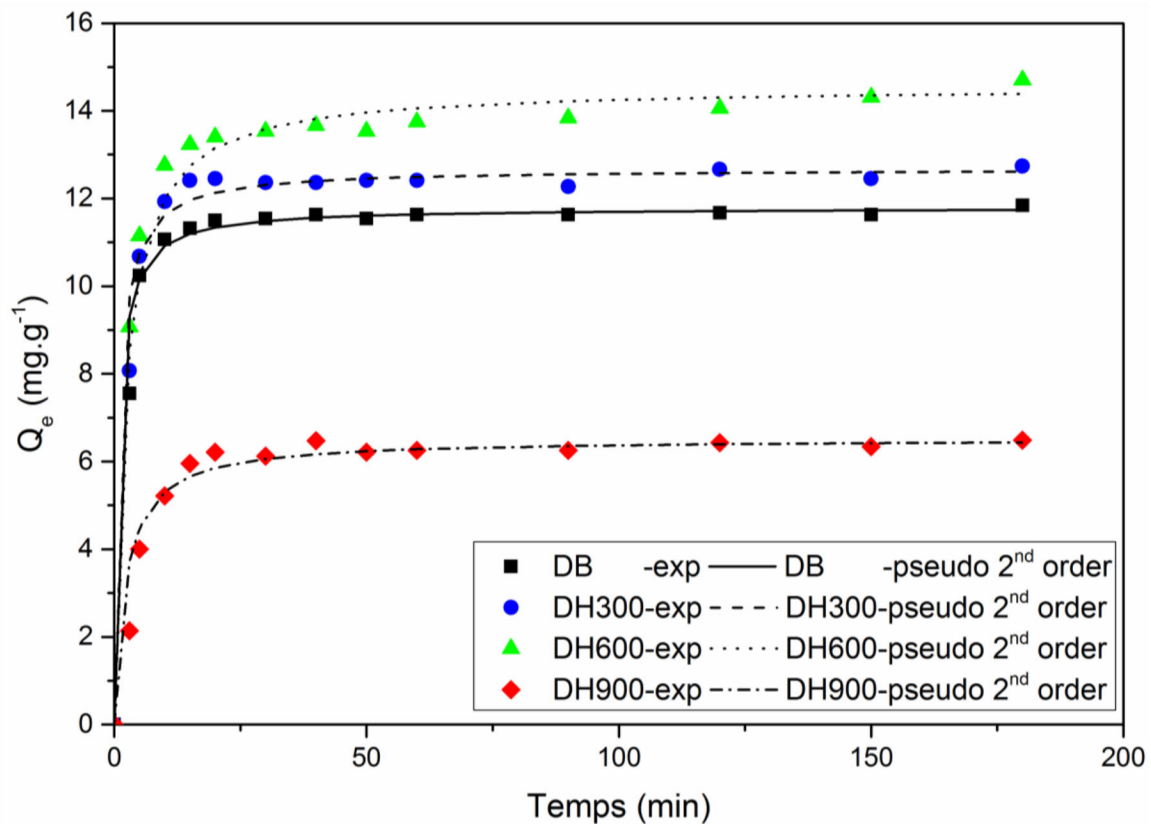


Figure III-22 : Modélisation des cinétiques d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900 par le modèle pseudo-second ordre.

III.2.3. Effet du rapport Solide/Solution

L'influence du rapport Solide/Solution (S/L) sur l'adsorption du colorant R-ETL a été étudiée sur différents rapport allant de 0,25 à 10 g.L⁻¹. Les résultats sont illustrés dans la Figure III-23. On remarque que l'adsorption du colorant R-ETL dépend du rapport S/L. L'augmentation de la dose des adsorbants conduit à une augmentation des capacités d'adsorption. Par exemple, quand la concentration en adsorbants passe de 0,5 à 4 g.L⁻¹, les capacités d'adsorption passent de 0,97 à 7,41 ; de 1,24 à 7,96 ; de 1,63 à 9,02 et de 0,88 à 5,15 mg.g⁻¹ respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Cela est principalement dû à une augmentation substantielle du nombre des sites actifs disponibles à la surface des adsorbants testés. Par ailleurs, l'augmentation du rapport S/L jusqu'à 10 g.L⁻¹ ne conduit pas à une amélioration apparente et les quantités adsorbées restent inchangées. Cet effet est probablement causé par la saturation des matériaux ou par l'établissement d'un équilibre dû au gradient de concentration à l'interface solide-liquide entre les molécules du colorant adsorbées et celles qui restent en solution (Du and Hayashi 2006).

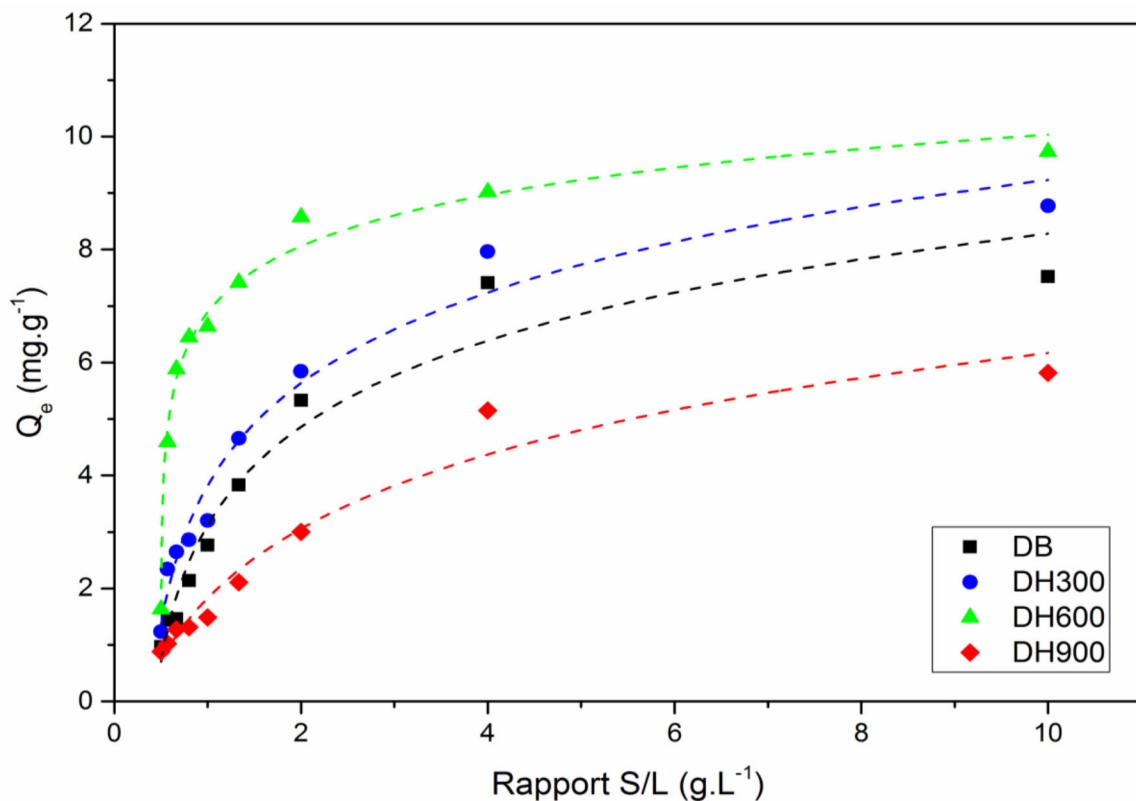


Figure III-23 : Influence du rapport S/L sur la capacité d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900.

III.2.4. Effet de concentration initiale

L'effet de la concentration initiale sur le processus d'adsorption du colorant R-ETL par DB, DH300, DH600 et DH900 a été évalué sur une gamme de concentration allant de 10 à 1000 mg.L⁻¹, et aux paramètres optimisés précédemment.

D'après la Figure III-24 on peut voir que, initialement et aux faibles valeurs de concentration ($C_0 < 200$ mg.L⁻¹), les capacités d'adsorption passent de 0,19 à 34,86 ; de 2,68 à 52,23 ; de 3,3 à 51,64 et de 0,1 à 39,38 mg.g⁻¹ respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Par la suite et jusqu'à 1000 mg.L⁻¹, l'adsorption du colorant R-ETL présente un point d'inflexion tourné vers le haut montrant un comportement d'isotherme de type II selon BET et les capacités d'adsorption atteignent 291,15 ; 359,29 ; 390,64 et 322,36 mg.g⁻¹ respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Ce même phénomène a été rapportée par Bisinella et al. (2016) concernant l'adsorption du colorant RB5G sur la bagasse de canne à sucre.

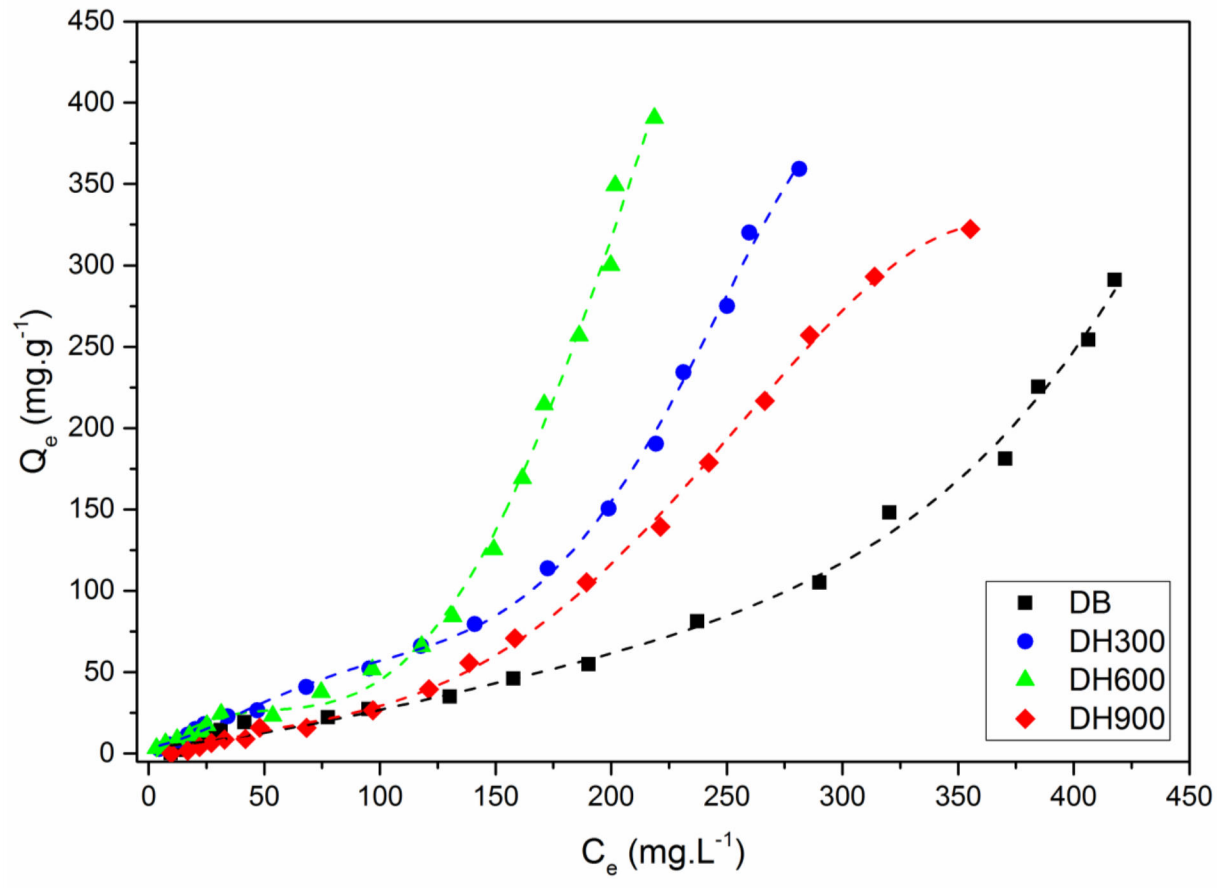


Figure III-24 : Influence de la concentration initiale sur le processus d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900.

À des concentrations initiales faibles, toutes les molécules du colorant R-ETL pourraient interagir par chimisorption avec les sites actifs pour former des liaisons qui permettent leur adsorption sur la surface des adsorbants. Tous les sites actifs à proximité du film liquide deviennent saturés (saturation des matériaux, adsorption en monocouche) (Sheshdeh et al. 2014). L'augmentation de la concentration initiale du colorant, engendre des forces motrices en raison du gradient de concentration à l'interface solide/liquide. Cet effet génère des interactions importantes adsorbat-adsorbat, favorisant par physisorption la formation d'autres couches (adsorption multicouche) par l'intermédiaire d'interactions intermoléculaires (comme les forces de van der Waals) complétées par diverses contributions électrostatiques et des taux d'adsorption élevés peuvent se produire (Naderi 2014).

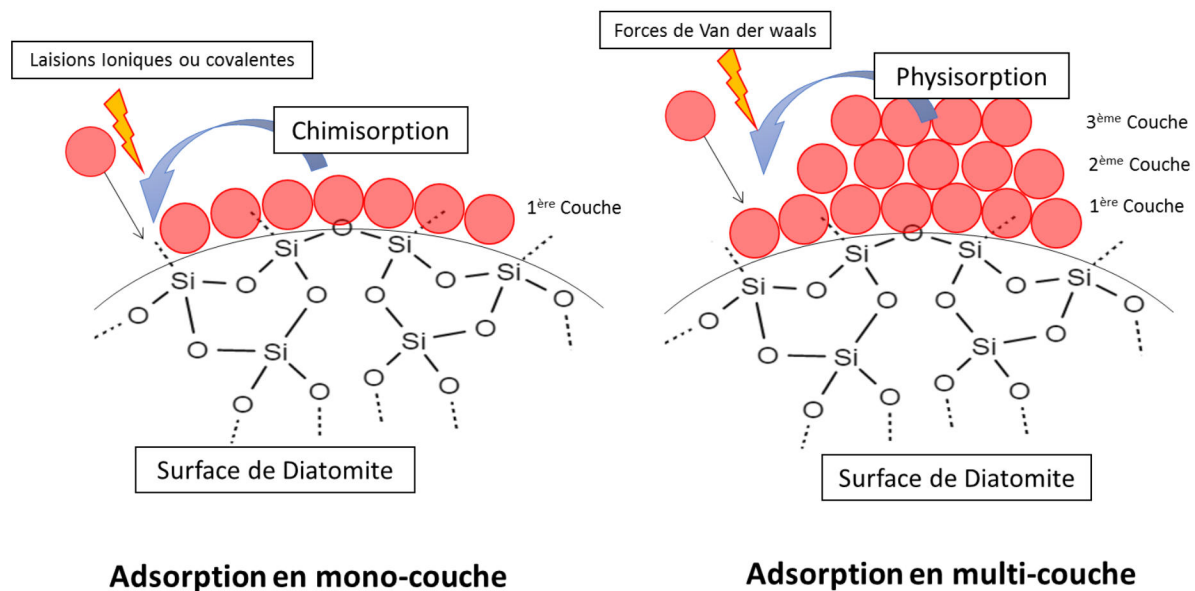


Figure III-25 : Mécanisme d'adsorption en monocouche et multicouche.

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900, il est important d'établir une relation plus appropriée entre la capacité d'adsorption (Q_e) et la concentration à l'équilibre (C_e). Diverses équations empiriques représentant un modèle isotherme d'adsorption peuvent être employées. De ce fait, nous avons modélisé les résultats expérimentaux obtenus aux moyens de quatre modèles isothermes : Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et BET.

Les résultats relatifs au calcul des constantes d'isotherme, des coefficients de corrélation ainsi que le pourcentage de l'erreur RMSE obtenues pour chaque modèle sont regroupés dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900.

| | Freundlich | | | | Langmuir | | | |
|--------------|------------|----------------|-------|----------------|----------------|------------------|-------|----------------|
| | 1/n | K _F | RMSE | R ² | K _L | Q _{max} | RMSE | R ² |
| DB | 1,39 | 51,82 | 21,22 | 0,90 | -2,18E-03 | -89,70 | 53,10 | 0,66 |
| DH300 | 1,12 | 432,62 | 40,31 | 0,98 | -2,18E-03 | -241,58 | 42,90 | 0,86 |
| DH600 | 1,13 | 493,71 | 64,30 | 0,93 | -8,00E-04 | -143,93 | 48,25 | 0,85 |
| DH900 | 1,85 | 7,24 | 11,58 | 0,94 | -2,80E-03 | -66,70 | 27,58 | 0,93 |

| | BET | | | | | Dubinin–Radushkevich | | | |
|--------------|------------------|----------------|----------------|-------|----------------|----------------------|-----------------|--------|----------------|
| | C _{BET} | Q _m | C _s | RMSE | R ² | Q _{max} | K _{ad} | RMSE | R ² |
| DB | 3,67 | 54,88 | 506,55 | 6,77 | 0,99 | 91,02 | 1,00E-04 | 86,78 | 0,75 |
| DH300 | 3,40 | 79,49 | 347,47 | 14,25 | 0,98 | 67,19 | 2,00E-05 | 115,54 | 0,42 |
| DH600 | 1,01 | 125,39 | 284,01 | 16,63 | 0,98 | 65,07 | 9,00E-06 | 131,37 | 0,32 |
| DH900 | 4,99 | 70,80 | 434,28 | 31,65 | 0,92 | 61,80 | 1,00E-04 | 105,87 | 0,71 |

Selon les données du Tableau III-11, on en déduit finalement que le modèle BET est le plus représentatif de ce type d'adsorption, avec un coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 et des pourcentages de déviation d'erreurs les plus faibles. Les valeurs négatives des constantes de Langmuir (Q_{\max} et K_L) obtenues démontrent l'inapplicabilité de ce modèle. En outre, et à l'exception des données isothermes de l'adsorbant DH900 qui sont mieux ajustées au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de 0,94 et une valeur du RMSE de 11,58, le modèle BET est le plus approprié pour l'adsorption du colorant R-ETL par DB, DH300 et DH600 avec un coefficient de corrélation de 0,99 ; 0,98 et 0,98 respectivement. Ces résultats confirment les hypothèses du phénomène d'adsorption en mono et multicouches impliqués lors du processus d'adsorption des molécules du colorant R-ETL par les surfaces des adsorbants.

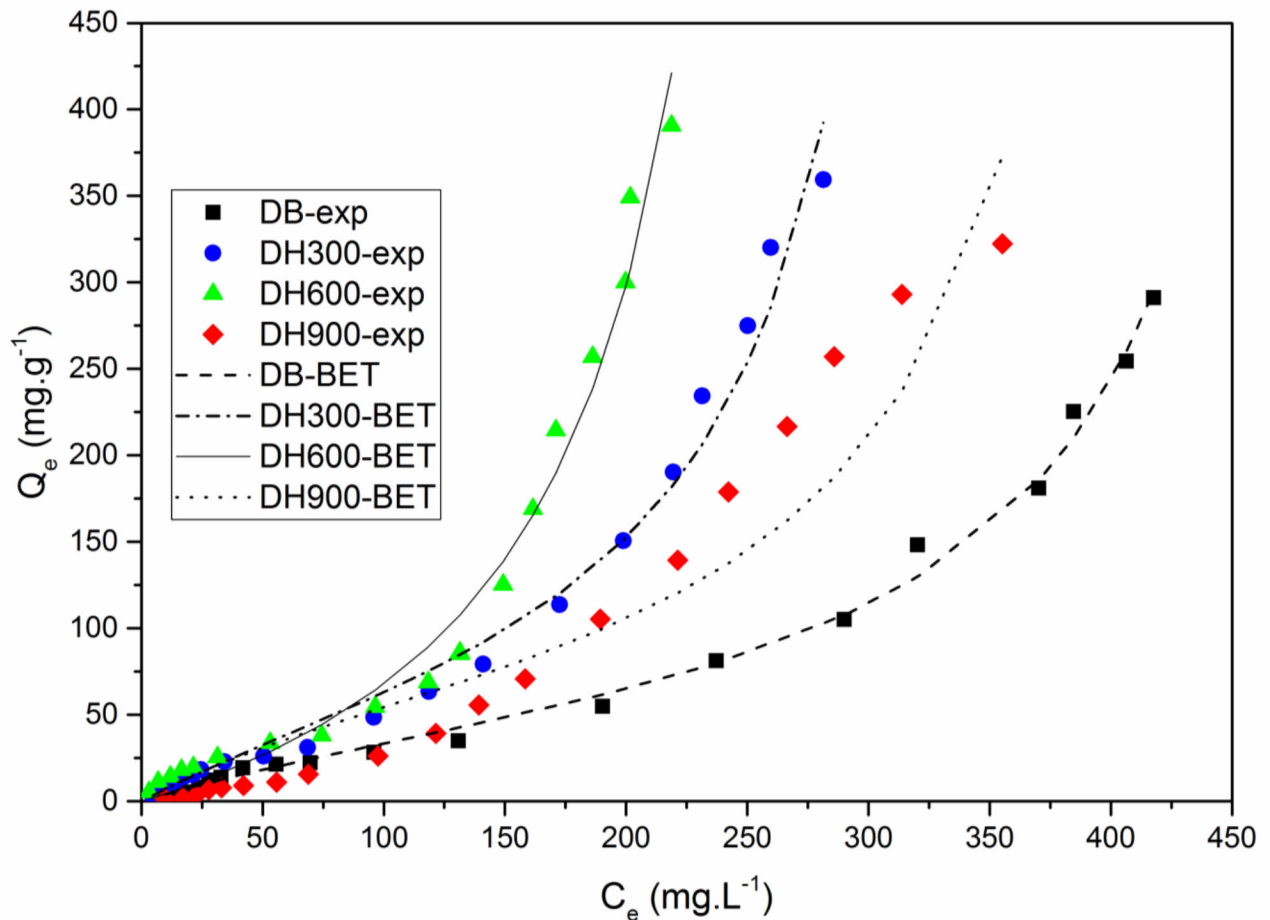


Figure III-26 : Modélisation des isothermes d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900 par le modèle BET.

III.2.5. Paramètres thermodynamiques

D'après la Figure III-27, nous constatons que la rétention du colorant R-ETL est inversement proportionnelle à la température du milieu. Une diminution des capacités d'adsorption à l'équilibre est enregistrée au fur et à mesure de l'augmentation de la température. En effet, en augmentant la température de la solution de 25 à 55°C, les quantités de R-ETL adsorbées ont diminué de 11,05 à 4,63 ; de 13,72 à 7,11 ; de 12,64 à 5,6 et de 7,38 à 4,88 mg.g⁻¹ respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Vu l'effet significatif de la baisse de la température du milieu sur l'élimination du colorant R-ETL, l'adsorption de R-ETL sur tous les matériaux semble être un phénomène exothermique.

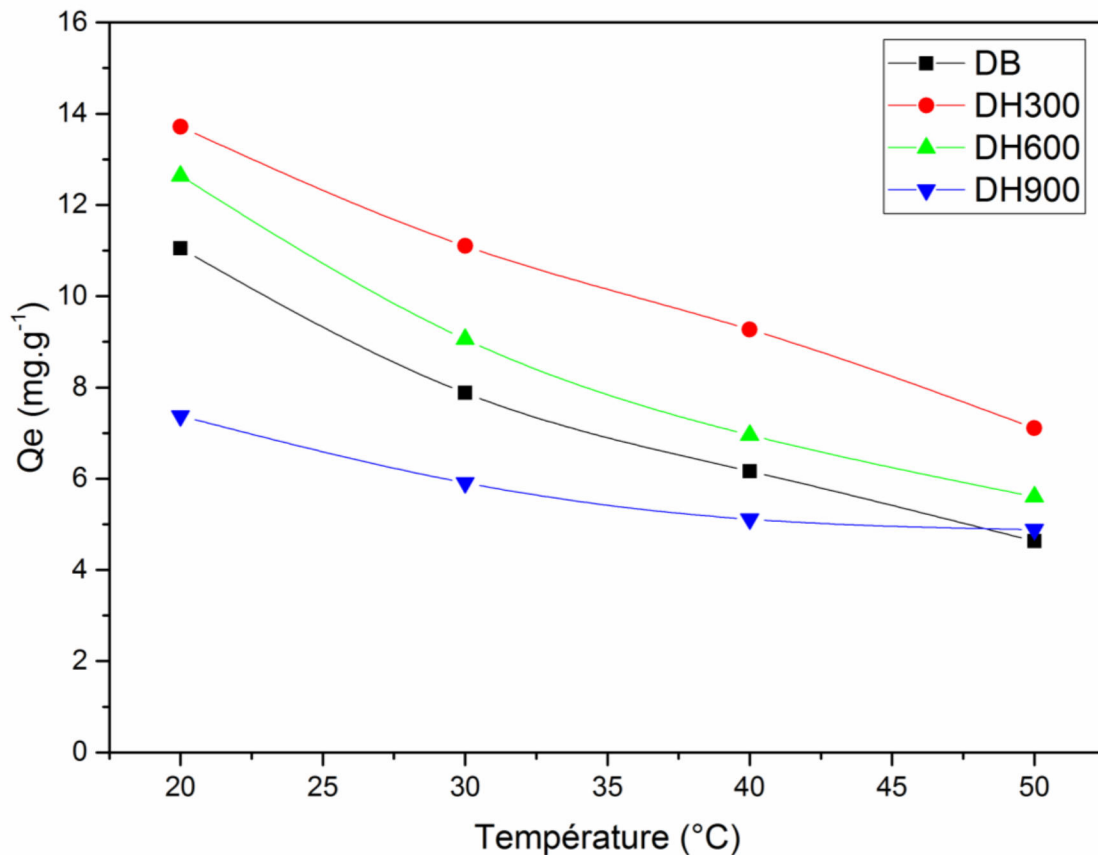


Figure III-27 : Influence de la température sur les capacités d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300, DH600 et DH900.

A partir des données expérimentales obtenues dans cette partie de notre travail, les paramètres thermodynamiques ont été déterminés à l'aide des deux relations suivantes :

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (\text{Eq. 09})$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (\text{Eq. 10})$$

Avec :

ΔG^o : Energie libre de Gibbs ou l'enthalpie libre (kJ/mol) ; ΔH^o : Enthalpie d'adsorption (kJ/mol) ; ΔS^o : Entropie d'adsorption (J/mol/K) ; R : Constante des gaz parfaits (8,314 kJ/mol) ; T : Température (K) ; K_d : Constante de distribution, définit par l'équation :

$$K_d (\text{cm}^3/\text{g}) = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Eq.11})$$

A partir de l'équation de Van't Hoff (Equation 09), le tracé de la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standard à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les résultats des paramètres thermodynamiques calculés sont rassemblés dans le Tableau III-12.

Tableau III-12 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant R-ETL.

| | ΔS° (J/mol.K) | ΔH° (kJ/mol) | ΔG° (kJ/mol) | | | |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|
| | | | 298 K | 308 K | 318 K | 328 K |
| DB | -60,64 | -32,24 | -14,46 | -13,86 | -13,25 | -12,64 |
| DH300 | -45,03 | -28,80 | -15,60 | -15,15 | -14,70 | -14,24 |
| DH600 | -61,39 | -33,03 | -15,03 | -14,42 | -13,80 | -13,19 |
| DH900 | -5,25 | -14,43 | -12,89 | -12,84 | -12,78 | -12,73 |

D'après les résultats regroupés dans le Tableau III-12, nous pouvons dire que les valeurs négatives de l'énergie libre (ΔG°) obtenues, indiquent un processus d'adsorption favorable et spontané (Weng et al. 2007). Les valeurs négatives de l'enthalpie ($\Delta H^\circ < 0$) viennent confirmer la nature exothermique du processus de rétention du colorant R-ETL sur tous les matériaux testés. Par ailleurs, les valeurs négatives de l'entropie (ΔS°) montrent la diminution de l'aspect aléatoire du système à l'interface solide/liquide durant le processus de fixation des molécules du colorant R-ETL sur les sites actifs des adsorbants (Khani et al. 2008).

III.2.6. Régénération des matériaux

En premier lieu nous avons voulu vérifier par une simple élution, la présence de résidus dans les matériaux retraités thermiquement. La Figure III-28, montre le suivi, par UV-Visible à 508nm, de l'absorbance des éluas. Il est clair que le colorant est bien présent dans le matériau DB comparé aux autres. Cela nous laisse dire qu'il subsiste des résidus de colorant qui auront le désavantage d'une bonne efficacité du matériau DB. Par ailleurs, les matériaux DH300, DH600 et DH900 ne présentent aucun résidu apparent. Cela est confirmé par des taux de désorption qui n'accèdent en aucun cas les 4% quel que soit l'éluant utilisé.

Après adsorption, les matériaux ont subi un traitement thermique et ont été recyclés pour éliminer à nouveau le colorant R-ETL. Nous constatons d'après la Figure III-29, et après 03 cycles adsorption/chauffage, que les matériaux gardent leur efficacité avec une perte d'environ 5%.

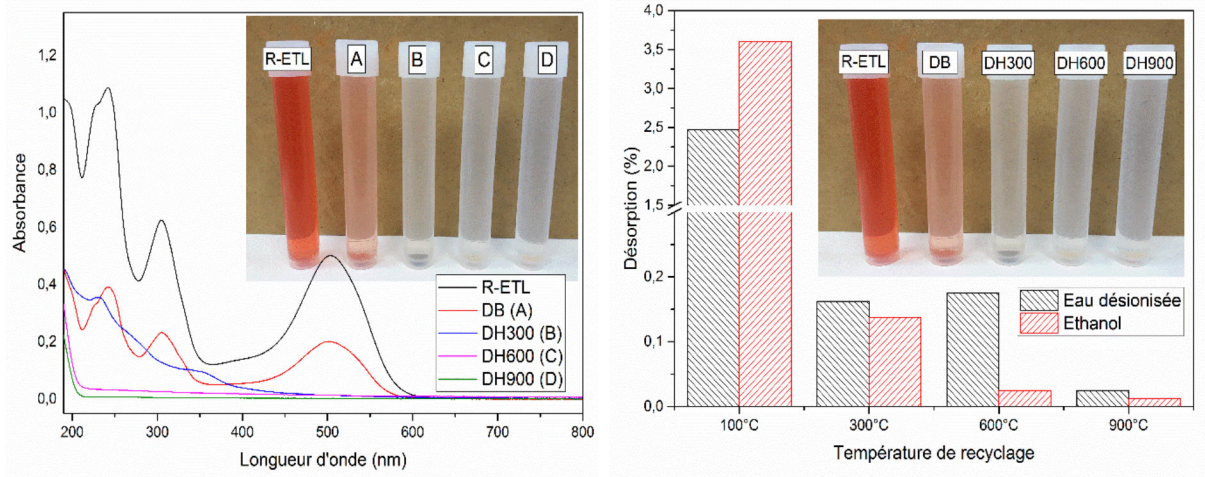


Figure III-28 : Relargage du colorant R-ETL après régénération thermique.

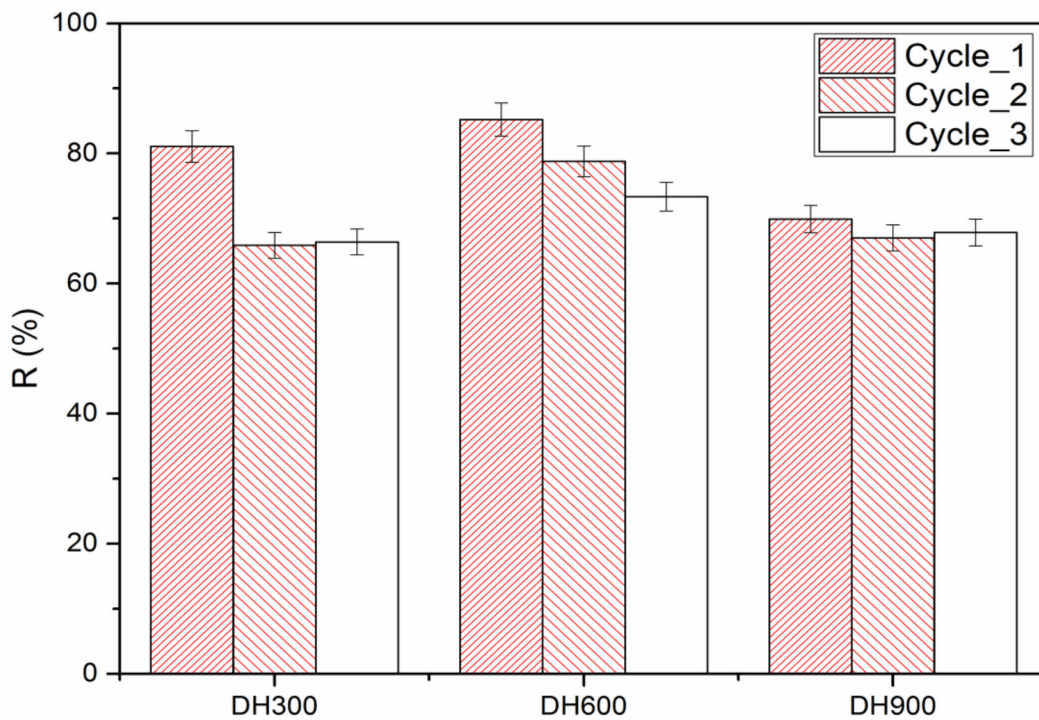


Figure III-29 : Régénération des matériaux DH300, DH600 et DH900.

III.3. ELIMINATION DE BTB-VG

Dans le cas de l'élimination du colorant BTB-VG, nous avons choisi seulement les conditions des meilleurs résultats obtenus pour l'adsorption du colorant R-ETL. Les tests d'élimination ont été effectués simultanément à pH 2 et au temps de contact et concentration initiale variables. Les paramètres thermodynamiques ont été également calculés.

D'après la Figure III-30, la tendance d'adsorption est similaire dans tous les matériaux testés. Une augmentation des quantités adsorbées avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale. Les meilleures capacités d'adsorption ont été obtenues dans l'ordre décroissant suivant : DH600>DH300>DH900>DB (27,8>21,5>18,3>17,9 mg.g⁻¹), après 180 min d'agitation et à une concentration initiale de 500 mg.L⁻¹.

III.3.1. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔS° et ΔG°) pour l'adsorption de BRB-VG sur DB, DH300, DH600 et DH900 ont été calculés en utilisant les équations (06 et 07). Les valeurs calculées sont regroupées dans le Tableau III-13.

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs révélées sur la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption du colorant BTB-VG sur tous les adsorbants. Il est clair que les valeurs de l'énergie libre de Gibbs d'adsorption de BTB-VG diminuent avec les températures plus élevées, ce qui démontre que la spontanéité du processus d'adsorption diminue avec l'augmentation de température (Mittal et al. 2009). Les valeurs négatives de l'enthalpie confirment la nature exothermique du processus d'adsorption. Les faibles valeurs de l'enthalpie suggèrent également un faible processus d'adsorption (Vimonses et al. 2009). Les valeurs positives de l'entropie déduisent l'affinité des adsorbants pour le colorant BTB-VG en raison de l'augmentation de l'aspect aléatoire à l'interface solide-liquide au cours de l'adsorption des molécules du colorant BTB-VG (Zhang et al. 2013).

Tableau III-13 : Calcul des paramètres thermodynamiques pour le colorant BTB-VG.

| | ΔS° (J/mol,K) | ΔH° (kJ/mol) | ΔG° (kJ/mol) | | | |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|
| | | | 298 K | 308 K | 318 K | 328 K |
| DB | 43,88 | -0,95 | -13,81 | -14,25 | -14,69 | -15,13 |
| DH300 | 38,40 | -3,03 | -14,29 | -14,67 | -15,06 | -15,44 |
| DH600 | 24,10 | -8,94 | -16,00 | -16,24 | -16,48 | -16,73 |
| DH900 | 38,74 | -1,67 | -13,02 | -13,41 | -13,80 | -14,19 |

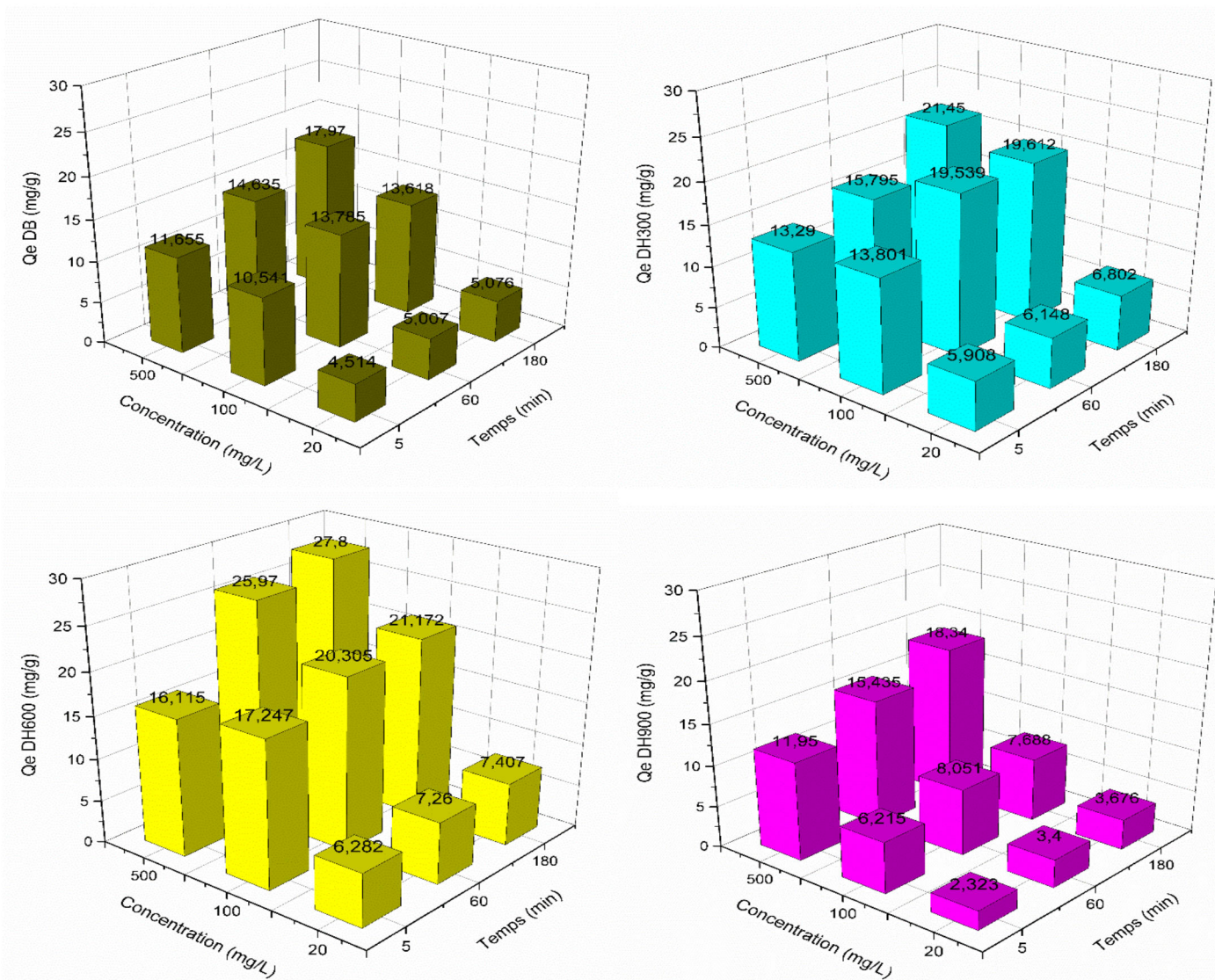


Figure III-30 : Application des paramètres optimisés pour l'adsorption de BTB-VG.

III.3.2. Relargage et Régénération

La même approche que dans le cas de l'élimination du colorant R-ETL a été utilisée. D'après la Figure III-31, on peut dire que les pourcentages d'élimination obtenus après trois cycles de réutilisations successives sont satisfaisants. Une diminution d'efficacité de 10 % environ pour les matériaux DH300 et DH600 pour uniquement 3% dans le cas du matériau DH900. Cette perte d'efficacité est probablement due à l'obstruction des pores par le traitement répété qui peut influencer la taille des pores. Malgré cela, ce constat suggère que la diatomite peut être utilisée à plusieurs reprises dans le traitement des effluents chargés en colorants textiles.

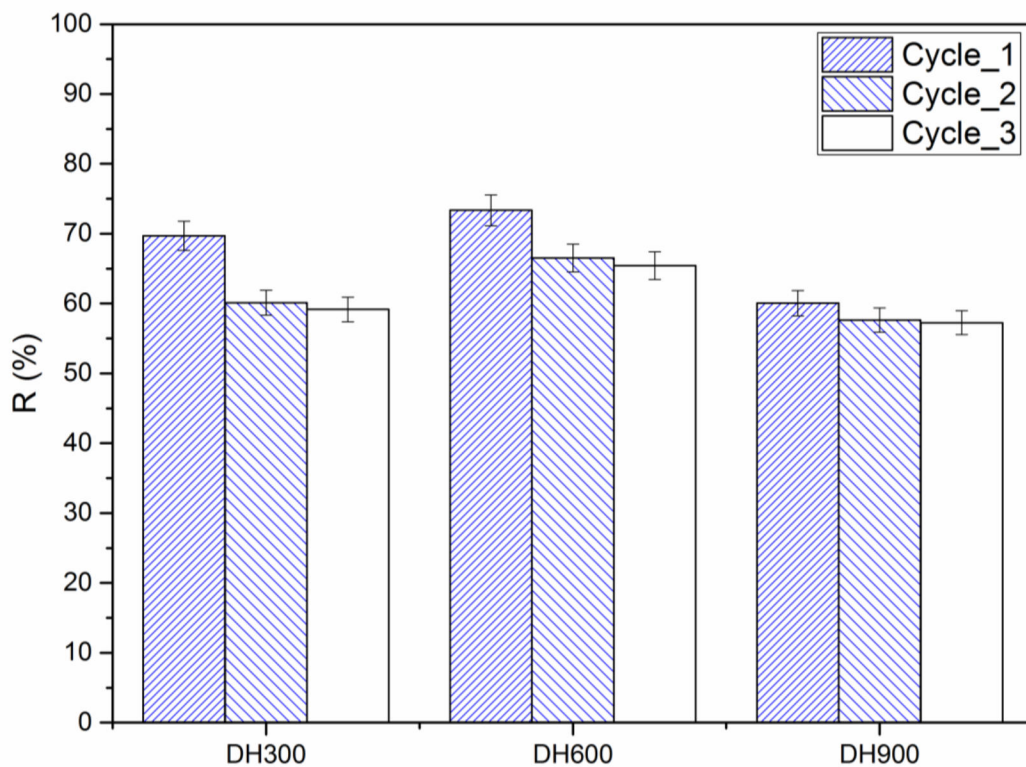


Figure III-31 : Régénération des matériaux DH300, DH600 et DH900.

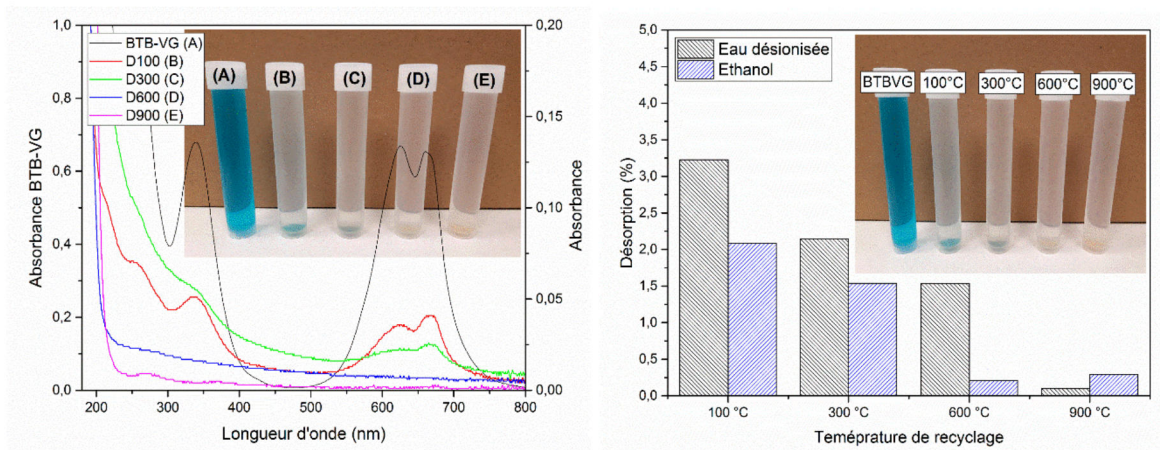


Figure III-32 : Relargage du colorant R-ETL après régénération thermique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- Akar ST, Özcan AS, Akar T, et al (2009) Biosorption of a reactive textile dye from aqueous solutions utilizing an agro-waste. *Desalination* 249:757–761. doi: 10.1016/j.desal.2008.09.012
- Behnamfard A, Salarirad MM (2009) Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J Hazard Mater* 170:127–133. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.124
- Bisinella F, Nivaldo A, Eduardo C, et al (2016) Monolayer – multilayer adsorption phenomenological model : Kinetics , equilibrium and thermodynamics. *Chem Eng J* 284:1328–1341. doi: 10.1016/j.cej.2015.09.085
- Caner N, Kiran I, Ilhan S, Iscen CF (2009) Isotherm and kinetic studies of Burazol Blue ED dye biosorption by dried anaerobic sludge. *J Hazard Mater* 165:279–284. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.108
- Du YJ, Hayashi S (2006) A study on sorption properties of Cd²⁺ on Ariake clay for evaluating its potential use as a landfill barrier material. *Appl Clay Sci* 32:14–24. doi: 10.1016/j.clay.2006.01.003
- Duranoglu D, Trochimczuk AW, Beker U (2012) Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chem Eng J* 187:193–202. doi: 10.1016/j.cej.2012.01.120
- El Haddad M, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S (2012) Removal of a cationic dye - Basic Red 12 - from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci* 12:48–54. doi: 10.1016/j.jaubas.2012.04.003
- Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J* 156:2–10. doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013
- Khambhaty Y, Mody K, Basha S, Jha B (2009) Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger*. *Chem Eng J* 145:489–495. doi: 10.1016/j.cej.2008.05.002

- Khani MH, Keshtkar AR, Ghannadi M, Pahlavanzadeh H (2008) Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of the biosorption of uranium onto *Cystoseria indica* algae. *J Hazard Mater* 150:612–618. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.010
- Mittal A, Mittal J, Malviya A, Gupta VK (2009) Adsorptive removal of hazardous anionic dye “Congo red” from wastewater using waste materials and recovery by desorption. *J Colloid Interface Sci* 340:16–26. doi: 10.1016/j.jcis.2009.08.019
- Naderi M (2014) Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET). *Prog Filtr Sep* 585–608. doi: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8
- Ncibi MC, Mahjoub B, Hamissa AM Ben, et al (2009) Biosorption of textile metal-complexed dye from aqueous medium using *Posidonia oceanica* (L.) leaf sheaths: Mathematical modelling. *Desalination* 243:109–121. doi: 10.1016/j.desal.2008.04.018
- Sheshdeh RK, Nikou MRK, Badii K, et al (2014) Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* 45:1792–1802. doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.020
- Vimonses V, Lei S, Jin B, et al (2009) Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chem Eng J* 148:354–364. doi: 10.1016/j.cej.2008.09.009
- Weng CH, Tsai CZ, Chu SH, Sharma YC (2007) Adsorption characteristics of copper(II) onto spent activated clay. *Sep Purif Technol* 54:187–197. doi: 10.1016/j.seppur.2006.09.009
- Zhang J, Ping Q, Niu M, et al (2013) Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Appl Clay Sci* 83–84:12–16. doi: 10.1016/j.clay.2013.08.008

Chapitre IV

*Plan d'expérience en utilisant la
méthode de Taguchi*

IV.1. METHODE DE TAGUCHI

La méthode de Taguchi connue également comme une méthode de conception robuste, inventée par Gen'ichi Taguchi, est une méthode statistique conçue pour réaliser les plans d'expérience. Son objectif est d'évaluer et de mettre en œuvre des améliorations sur la qualité des produits pour les marchés, des processus de fabrication, des installations...etc (Taguchi and Konishi 1987). Ces évaluations visent à améliorer les caractéristiques souhaitées en réduisant simultanément le nombre d'essais (en étudiant des variables clés et spécifiques qui contrôlent le processus) et en optimisant les procédures ou la conception pour obtenir les meilleurs résultats.

Le succès dans l'obtention des résultats souhaités implique une sélection minutieuse des paramètres du processus et leur bifurcation en facteurs de contrôle et de bruit. La méthode de Taguchi implique donc, l'identification des facteurs de contrôle appropriés pour obtenir les meilleurs résultats du processus étudié.

Selon les facteurs de contrôle et leur niveau d'évaluation, les réseaux orthogonaux sont utilisés pour effectuer un ensemble d'expériences. Les résultats de ces expériences sont analysés, et utilisés par la suite pour prédire la qualité des composants produits (Zolgharnein et al. 2013; Yu et al. 2015).

A la base de la première étude d'élimination du colorant R-ETL, on constate que de nombreux facteurs affectent significativement le processus d'adsorption. Parmi lesquels : le pH de la solution, le temps de contact et la concentration du colorant qui feront l'objet d'une optimisation. Donc dans notre cas, la méthode de Taguchi a été utilisée pour l'établissement d'un plan d'expérience, pour l'adsorption du colorant BTB-VG. 27 expériences ont été réalisées avec trois niveaux de contrôle pour chaque paramètre (voir Tableau II-5, Chapitre II).

Le but de cette partie d'étude est d'appliquer une optimisation multi-réponse pour étudier la faisabilité de l'utilisation de la diatomite brute et calcinée comme adsorbant efficace pour la dépollution des effluents contenant différents colorants textiles.

IV.1.1. Résultats de l'adsorption du colorant Bleu Turquoise Bezaktiv VG

Les résultats des expériences de l'adsorption en mode batch du colorant BTB-VG correspondant au réseau orthogonal de Taguchi (L₂₇) sont regroupés dans le Tableau IV-14.

Tableau IV-14 : Conception expérimentale du tableau orthogonal L27 de Taguchi réalisé pour l'étude de l'adsorption du colorant BTB-VG.

| N° expérience | Concentration (mg/L) | Temps (min) | pH | Q _e (mg/g) | | | |
|------------------|-------------------------|----------------|----|-----------------------|--------|--------|--------|
| | | | | DB | DH300 | DH600 | DH900 |
| E1 | 20 | 5 | 2 | 4,514 | 5,908 | 6,282 | 2,323 |
| E2 | 20 | 5 | 6 | 0,631 | 0,797 | 1,366 | 0,406 |
| E3 | 20 | 5 | 11 | 0,419 | 0,592 | 0,652 | 0,224 |
| E4 | 20 | 60 | 2 | 5,007 | 6,148 | 7,260 | 3,400 |
| E5 | 20 | 60 | 6 | 0,980 | 1,343 | 1,988 | 1,424 |
| E6 | 20 | 60 | 11 | 0,661 | 0,639 | 1,371 | 0,758 |
| E7 | 20 | 180 | 2 | 5,076 | 6,802 | 7,407 | 3,676 |
| E8 | 20 | 180 | 6 | 1,641 | 1,919 | 2,838 | 1,957 |
| E9 | 20 | 180 | 11 | 1,358 | 1,984 | 2,235 | 1,834 |
| E10 | 100 | 5 | 2 | 10,541 | 13,801 | 17,247 | 6,215 |
| E11 | 100 | 5 | 6 | 1,312 | 1,545 | 2,985 | 2,544 |
| E12 | 100 | 5 | 11 | 0,136 | 0,381 | 1,037 | 1,308 |
| E13 | 100 | 60 | 2 | 13,785 | 19,539 | 20,305 | 8,051 |
| E14 | 100 | 60 | 6 | 3,343 | 3,674 | 4,910 | 3,356 |
| E15 | 100 | 60 | 11 | 1,572 | 1,399 | 1,870 | 2,189 |
| E16 | 100 | 180 | 2 | 13,618 | 19,612 | 21,172 | 7,688 |
| E17 | 100 | 180 | 6 | 5,095 | 4,792 | 6,818 | 7,052 |
| E18 | 100 | 180 | 11 | 2,984 | 5,981 | 4,490 | 3,485 |
| E19 | 500 | 5 | 2 | 11,655 | 13,290 | 16,115 | 11,950 |
| E20 | 500 | 5 | 6 | 7,645 | 12,285 | 14,315 | 7,095 |
| E21 | 500 | 5 | 11 | 5,135 | 10,065 | 9,400 | 5,900 |
| E22 | 500 | 60 | 2 | 14,635 | 15,795 | 25,970 | 15,435 |

Suite du Tableau VI-14

| | | | | | | | |
|------------|-----|-----|----|--------|--------|--------|--------|
| E23 | 500 | 60 | 6 | 11,500 | 13,705 | 18,280 | 12,735 |
| E24 | 500 | 60 | 11 | 8,000 | 11,130 | 12,085 | 9,215 |
| E25 | 500 | 180 | 2 | 17,970 | 21,450 | 27,800 | 18,340 |
| E26 | 500 | 180 | 6 | 10,235 | 7,120 | 11,195 | 12,085 |
| E27 | 500 | 180 | 11 | 7,235 | 4,380 | 6,035 | 4,645 |

IV.1.2. Optimisation des paramètres d'adsorption

Les rapports moyens S/N pour chaque niveau des facteurs expérimentaux sont rassemblés dans le Tableau IV-15. La Figure IV-33 représente les valeurs du rapport S/N analysées et les niveaux optimaux des variables opérationnelles. Les paramètres d'adsorption optimaux peuvent être facilement déterminés à partir de ces graphiques. Le meilleur niveau pour chaque facteur de contrôle a été sélectionné en fonction du rapport S/N le plus élevé (Equation 04). La combinaison optimale a été spécifiée pour tous les matériaux comme étant : A3, B3 et C1 (concentration initiale = 500 mg.L⁻¹, temps de contact = 180 min et pH de la solution = 2). Dans ces conditions opératoires les quantités adsorbées de BTB-VG obtenues sont 17,97; 21,45; 27,80 et 18,34 mg.g⁻¹ pour DB, DH300, DH600 et DH900, respectivement.

Tableau IV-15 : Réponse moyenne de l'analyse du rapport signal/bruit (S/N) de Taguchi.

| Niveau | Facteur de contrôle | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | DB | | | DH300 | | | DH600 | | | DH900 | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| Niveau 1 | 3,646 | 6,690 | 19,650 | 5,735 | 10,157 | 21,710 | 8,256 | 12,913 | 23,254 | 2,241 | 7,420 | 16,838 |
| Niveau 2 | 9,888 | 12,222 | 9,577 | 12,581 | 13,569 | 10,724 | 15,132 | 16,278 | 14,118 | 11,919 | 12,431 | 10,823 |
| Niveau 3 | 19,808 | 14,430 | 4,115 | 20,940 | 15,530 | 6,822 | 23,041 | 17,238 | 9,058 | 19,933 | 14,242 | 6,432 |

Les valeurs en gras indiquent les niveaux optimaux des facteurs de contrôle

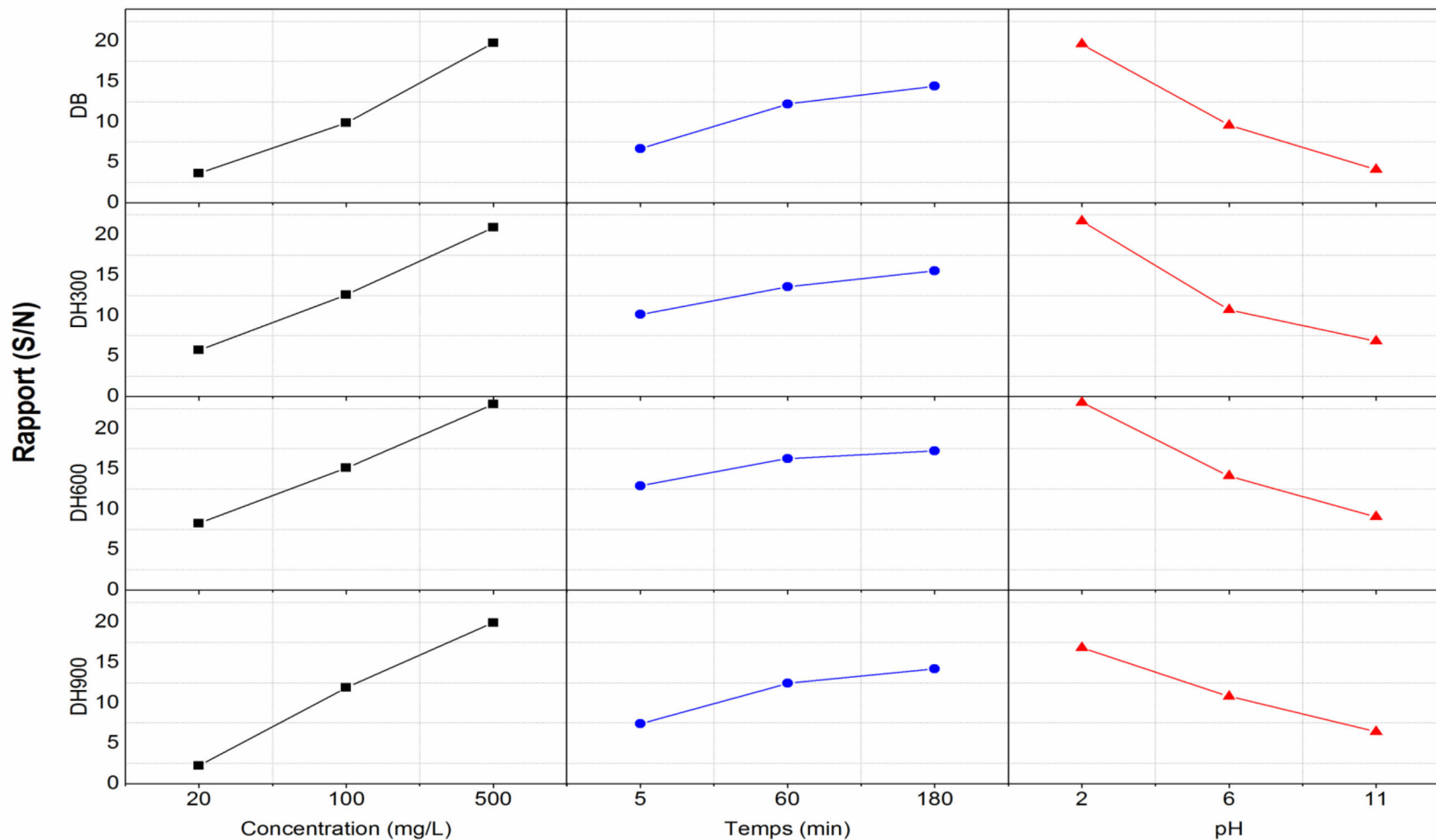


Figure IV-33 : Effet des facteur de contrôle sur l'adsorption du colorant BTB-VG.

IV.1.3. Évaluation des effets combinés des facteurs de contrôle

L'effet combiné des facteurs de contrôle sur la capacité d'adsorption du colorant BTB-VG indique la présence d'une interaction entre les variables étudiés. Le tracé des courbes en 3D (Figures IV-34-37), indique que tous les adsorbants utilisés présentent une capacité d'adsorption qui augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, la diminution du pH de la solution et l'augmentation du temps de contact.

Les capacités d'adsorption élevées obtenues peuvent être attribuées aux forces d'entraînement élevées provoquées par le gradient de concentration à l'interface solide/liquide. Cela favorise un transfert de masse important (Iddou et al. 2011; Devi et al. 2015).

La quantité éliminée la plus élevée de colorant BBT-VG obtenue dans la gamme de pH acide suggère que le principal mécanisme d'adsorption du colorant BTB-VG ne peut être qu'une interaction électrostatique (Aziz et al. 2009; Chebli et al. 2015).

En ce qui concerne l'effet du temps de contact, on peut noter que la capacité d'adsorption du colorant BTB-VG a augmenté avec le temps de contact. Le ralentissement du taux d'adsorption indique l'atteinte de l'état d'équilibre et la saturation des adsorbants (Ashour 2010; El Haddad et al. 2012).

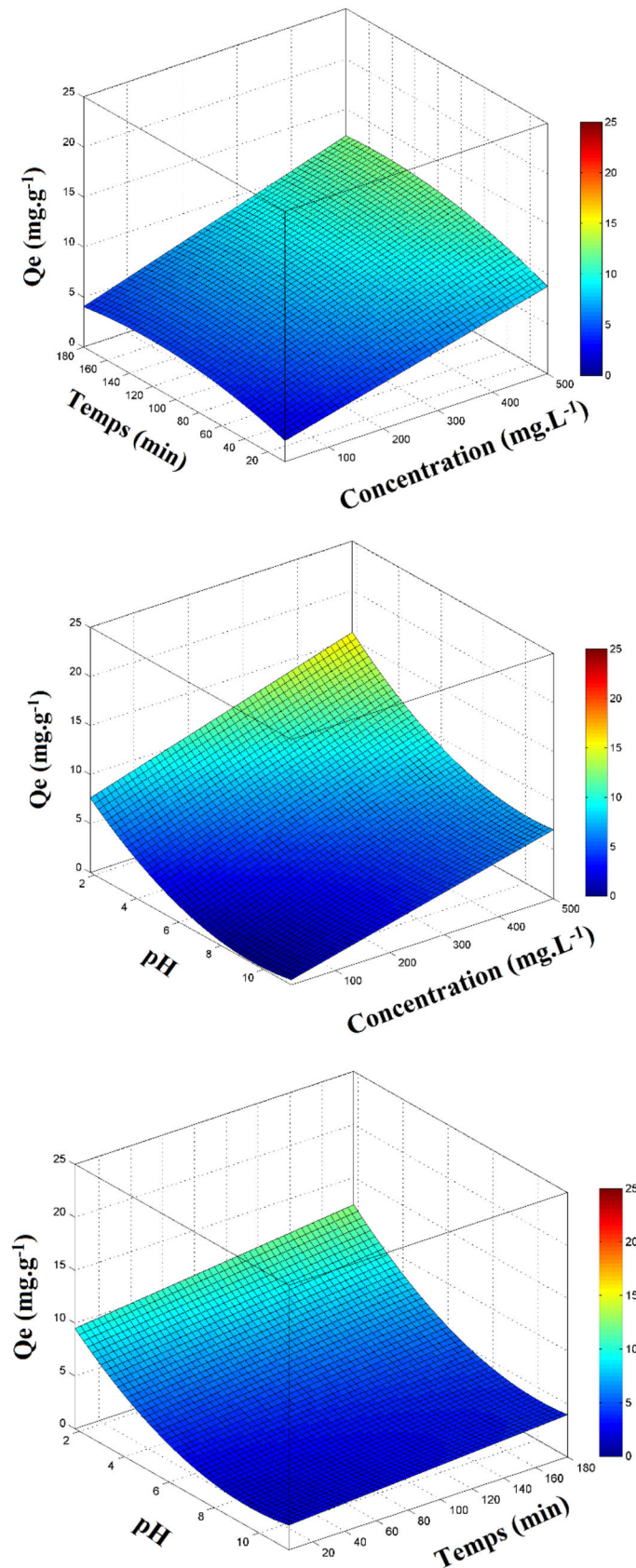


Figure IV-34 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DB.

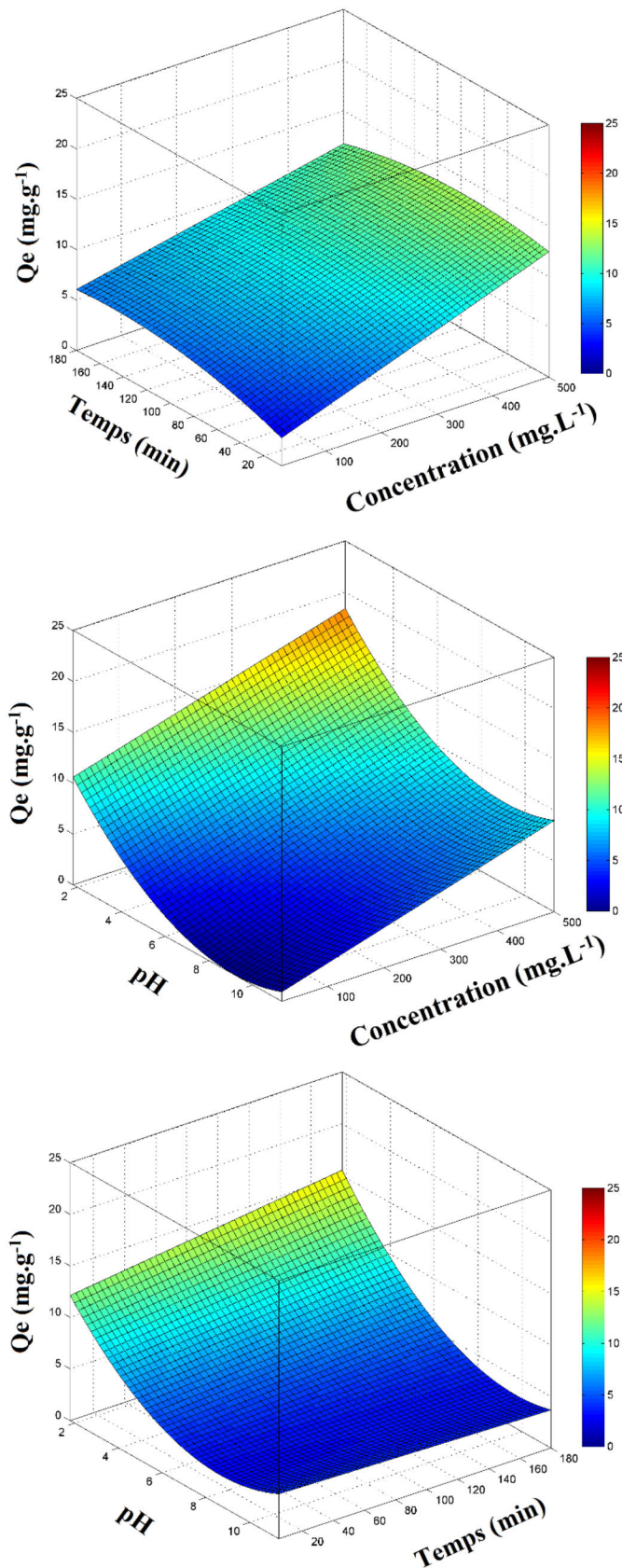


Figure IV-35 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DH300.

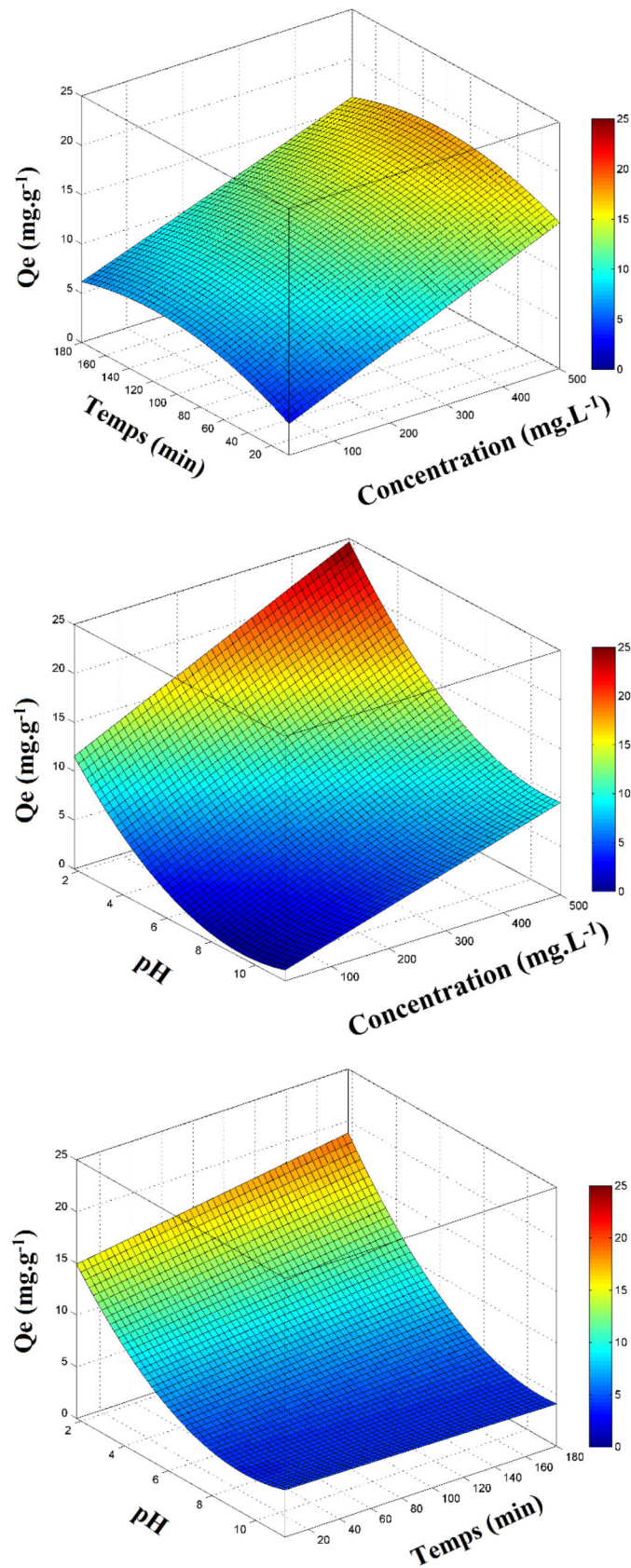


Figure IV-36 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DH600.

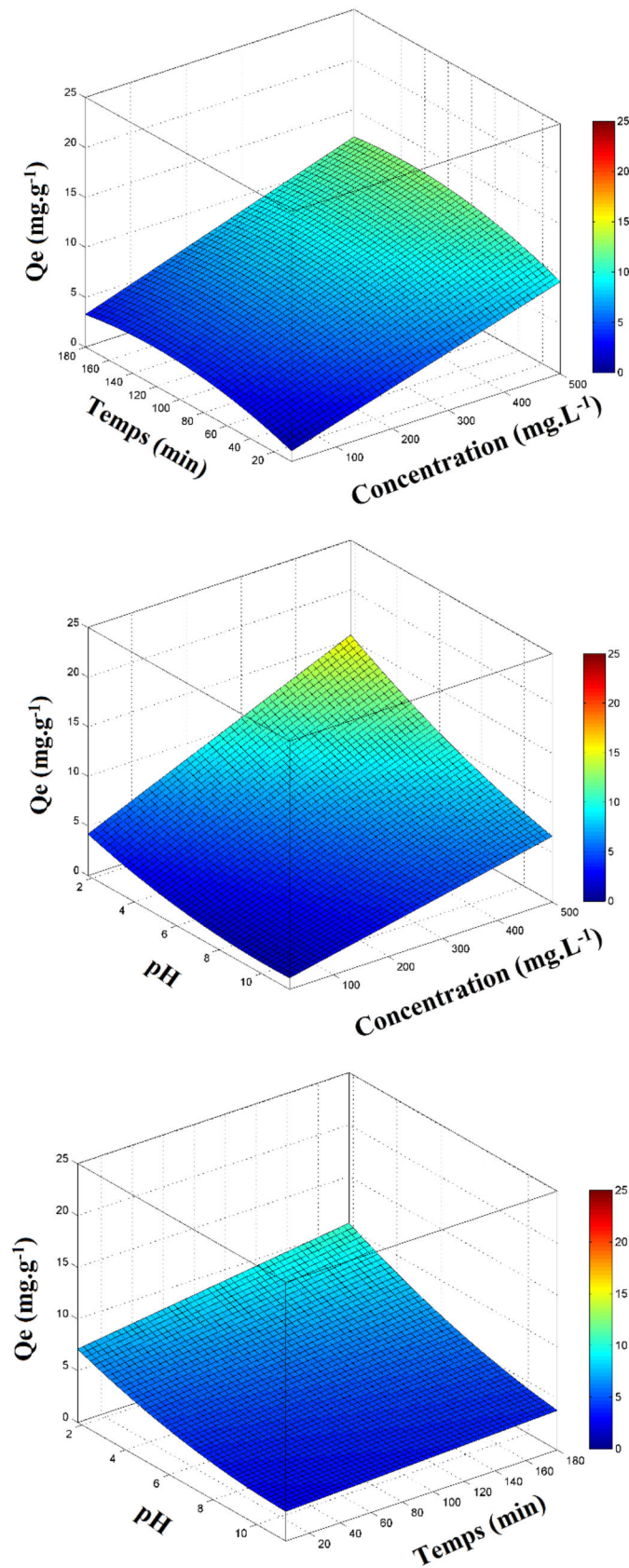


Figure IV-37 : Effet combiné des facteurs de contrôle sur l'efficacité de DH900.

IV.2. ANALYSE DE VARIANCE « ANOVA »

ANOVA ou Analyse de Variance est une méthode statistique qui est largement utilisée pour catégoriser les variables et analyser la qualité de la conception (Shapiro and Wilk 1965; Barman et al. 2011). Dans cette étude, ANOVA a été utilisée pour déterminer les facteurs de contrôle qui ont un effet significatif sur le processus d'adsorption du colorant BTB-VG, en évaluant leur contribution individuelle. La signification des facteurs de contrôle dans ANOVA est déterminée en comparant les valeurs des pourcentages de contribution de chaque paramètre qui indique leur degré d'influence sur la performance du processus d'adsorption. Le Tableau IV-16 représente les résultats de calcul ANOVA.

Tableau IV-16 : Analyse de variance (ANOVA) pour la méthode de Taguchi.

| Variables | Taux de contribution (%) | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--------|--------|--------|
| | DB | DH300 | DH600 | DH900 |
| Concentration (mg/L) | 43,583 | 34,592 | 39,665 | 62,669 |
| Temps (min) | 4,665 | 1,509 | 2,291 | 5,332 |
| pH | 42,449 | 43,768 | 43,791 | 20,721 |
| Error | 9,304 | 20,130 | 14,254 | 11,278 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |

Selon le Tableau IV-16, les facteurs les plus importants affectant le processus d'adsorption du colorant BTB-VG sont : la concentration initiale et le pH de la solution. En effet, les taux de contribution calculés, pour la concentration initiale du colorant de 500mg/L, ont été les plus élevés : 43,58 ; 34,59 ; 39,67 et 62,67% respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Le pH initial de la solution joue également un rôle très important dans l'élimination du colorant BTB-VG, et sa contribution a été évaluée à 42,45 ; 43,77 ; 43,79 et 20,72% respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900. Le temps de contact semble le facteur expérimental le moins important affectant le présent processus d'adsorption dont les pourcentages de contribution enregistrés sont de 4,67; 1,51; 2,29 et 5,33% respectivement pour DB, DH300, DH600 et DH900.

Cette même constatation a été rapportée par Rahmani et al. (2018) quant à l'élimination de la Rhodamine B et du Vert de Malachite sur la Zéolite. Dans le même contexte Yu et al. (2015) rapportent dans leur étude de l'adsorption du phosphore sur un matériau d'argile granulaire imprégné d'Al/Ca, que la masse de l'adsorbant est le facteur le plus important qui a influencé le processus d'adsorption, tandis que la concentration initiale vient en second lieu.

IV.3. CONFIRMATION DES RESULTATS PAR LA METHODE DE TAGUCHI

Des tests de confirmation des facteurs de contrôle en utilisant la méthode de Taguchi, devaient être effectués à des niveaux optimaux pour valider les estimations prédictives des quantités adsorbées (Santra et al. 2014). L'équation 12, a été utilisée dans le calcul des quantités adsorbées du colorant BRB-VG sur DB, DH300 DH600 et DH900.

$$Q_{e_opt} = m_t + \sum_{i=1}^n (\eta_i - m_t) \quad (\text{Eq.12})$$

Où m_t indique la moyenne de toutes les valeurs Q_e obtenues à partir de l'étude expérimentale (Tableau IV-17), η_i représente les valeurs moyennes du niveau optimal et n est le nombre de variables opérationnelles.

Le Tableau IV-18 regroupe, la comparaison entre les résultats expérimentaux avec les valeurs prédites obtenues par la méthode de Taguchi.

Tableau IV-17 : Valeurs moyennes des quantités adsorbées obtenues à partir de l'étude expérimentale.

| Niveau | Facteur de contrôle | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | DB | | | DH300 | | | DH600 | | | DH900 | | |
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| Niveau 1 | 2,254 | 4,665 | 10,756 | 2,903 | 6,518 | 13,594 | 3,488 | 7,711 | 16,617 | 1,778 | 4,218 | 8,564 |
| Niveau 2 | 5,821 | 6,609 | 4,709 | 7,858 | 8,152 | 5,242 | 8,981 | 10,449 | 7,188 | 4,654 | 6,285 | 5,406 |
| Niveau 3 | 10,446 | 7,246 | 3,055 | 12,136 | 8,227 | 4,061 | 15,688 | 9,999 | 4,353 | 10,822 | 6,751 | 3,284 |

Les valeurs en gras indiquent les valeurs des quantités adsorbées obtenues sur les niveaux optimaux.

Tableau IV-18 : Valeurs prédites et les tests de confirmation par la méthode Taguchi.

| Niveau | | La méthode de Taguchi | | |
|--------------|-------------------------------|-----------------------|------------|------------|
| | | Qe_{exp} | Qe_{opt} | Erreur (%) |
| DB | A3 B3 C1 (Optimum) | 17,97 | 16,10 | 10,40 |
| DH300 | A3 B3 C1 (Optimum) | 21,45 | 18,69 | 12,86 |
| DH600 | A3 B3 C1 (Optimum) | 27,80 | 23,53 | 15,35 |
| DH900 | A3 B3 C1 (Optimum) | 18,34 | 14,63 | 20,20 |

Les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sont très proches les unes des autres. Comme suggérer par Cetin et al. (2011), pour une analyse statistique fiable, les valeurs d'erreur doivent être inférieures à 20%. Bien que les pourcentages d'erreur calculés soient dans des limites acceptables, cela, reflète une optimisation acceptable des résultats obtenus par la méthode de Taguchi pour les tests de confirmation.

IV.4. INTERVALLE DE CONFIANCE

L'intervalle de confiance, « CI », définit la marge d'erreur dans laquelle est supposé que la valeur expérimentale est incluse. Plus généralement, l'intervalle de confiance permet d'évaluer la précision d'une optimisation statistique réalisé sur une étude donnée (Phillip J. Ross 1996). Les équations 13 et 14 ont été utilisées dans la spécification de l'intervalle de confiance (CI) pour les quantités d'adsorption prédites par la méthode de Taguchi :

$$CI_{Q_e} = \pm \sqrt{F_{\alpha,1,f_e} V_e \left[\frac{1}{N_{eff}} + \frac{1}{R} \right]} \quad (\text{Eq.13})$$

Avec : $F_{\alpha,1,f_e}$ la valeur- F à un niveau de confiance de 95%, α le niveau de signification, f_e l'erreur du degré de liberté, V_e l'erreur de la variance (ou erreur quadratique moyenne), N_{eff} le nombre effectif de réplifications et R le nombre de réplifications des expériences de confirmation.

$$N_{eff} = \frac{N}{1+T_{dof}} \quad (\text{Eq.14})$$

Avec : N le nombre total d'expériences, et T_{dof} degré total de liberté des variables opérationnelles.

Tableau IV-19 : Intervalle de confiance pour la méthode de Taguchi.

| | DB | DH300 | DH600 | DH900 |
|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>F</i> | 1,850 | 1,850 | 1,850 | 1,850 |
| <i>V_e</i> | 3,237 | 11,174 | 12,050 | 3,457 |
| <i>R</i> | 2,000 | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| <i>N</i> | 27,000 | 27,000 | 27,000 | 27,000 |
| <i>T_{dof}</i> | 6,000 | 6,000 | 6,000 | 6,000 |
| <i>N_{eff}</i> | 3,857 | 3,857 | 3,857 | 3,857 |
| CI | 2,132 | 3,962 | 4,114 | 2,204 |
| Prédites | 16,101 | 18,692 | 23,532 | 14,634 |
| - | 13,969 | 14,731 | 19,418 | 12,431 |
| + | 18,234 | 22,654 | 27,646 | 16,838 |

D'après le calcul ci-dessus (Tableau IV-19), les valeurs prédites obtenues par la méthode de Taguchi se situent dans les limites de l'intervalle de confiance. Ce qui confirme encore la faisabilité de cette technique dans la conception du plan d'expérience de l'adsorption du colorant BTB-VG.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ashour SS (2010) Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits. *J Saudi Chem Soc* 14:47–53. doi: 10.1016/j.jscs.2009.12.008
- Aziz A, Ouali MS, Elandaloussi EH, et al (2009) Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions. *J Hazard Mater* 163:441–447. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.117
- Barman G, Kumar A, Khare P (2011) Removal of congo red by carbonized low-cost adsorbents: Process parameter optimization using a Taguchi experimental design. *J Chem Eng Data* 56:4102–4108. doi: 10.1021/je200554z
- Cetin MH, Ozcelik B, Kuram E, Demirbas E (2011) Evaluation of vegetable based cutting fluids with extreme pressure and cutting parameters in turning of AISI 304L by Taguchi method. *J Clean Prod* 19:2049–2056. doi: 10.1016/j.jclepro.2011.07.013
- Chebli D, Bouguettoucha A, Mekhalef T, et al (2015) Valorization of an agricultural waste, *Stipa tenassicima* fibers, by biosorption of an anionic azo dye, Congo red. *Desalin Water Treat* 54:245–254. doi: 10.1080/19443994.2014.880154
- Devi S, Murugappan A, Rajesh Kannan R (2015) Sorption of Reactive blue 19 onto freshwater algae and seaweed. *Desalin Water Treat* 54:2611–2624. doi: 10.1080/19443994.2014.902333
- El Haddad M, Mamouni R, Saffaj N, Lazar S (2012) Removal of a cationic dye - Basic Red 12 - from aqueous solution by adsorption onto animal bone meal. *J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci* 12:48–54. doi: 10.1016/j.jaubas.2012.04.003
- Iddou A, Hadj Youcef M, Aziz A, Ouali MS (2011) Biosorptive removal of lead (II) ions from aqueous solutions using *Cystoseira stricta* biomass: Study of the surface modification effect. *J Saudi Chem Soc* 15:83–88. doi: 10.1016/j.jscs.2010.10.007

- Phillip J. Ross (1996) Taguchi Techniques for Quality Engineering, 2nd Editio. New York
- Rahmani M, Kaykhahi M, Sasani M (2018) Application of Taguchi L16 design method for comparative study of ability of 3A zeolite in removal of Rhodamine B and Malachite green from environmental water samples. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc* 188:164–169. doi: 10.1016/j.saa.2017.06.070
- Santra D, Joarder R, Sarkar M (2014) Taguchi design and equilibrium modeling for fluoride adsorption on cerium loaded cellulose nanocomposite bead. *Carbohydr Polym* 111:813–821. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.05.040
- Shapiro SS, Wilk MB (1965) An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). *Biometrika* 52:591. doi: 10.2307/2333709
- Taguchi G, Konishi S (1987) Taguchi Methods, orthogonal arrays and linear graphs, tools for quality American supplier institute. *Am Supplier Inst* 8–35.
- Yu Y, Chen N, Hu W, Feng C (2015) Application of Taguchi experimental design methodology in optimization for adsorption of phosphorus onto Al/Ca-impregnated granular clay material. *Desalin Water Treat* 56:2994–3004. doi: 10.1080/19443994.2014.963687
- Zolgharnein J, Asanjarani N, Shariatmanesh T (2013) Taguchi L16 orthogonal array optimization for Cd (II) removal using *Carpinus betulus* tree leaves: Adsorption characterization. *Int Biodeterior Biodegrad* 85:66–77. doi: 10.1016/j.ibiod.2013.06.010

Chapitre V

*Confection et Application de la
Barrière Réactive*

Les premiers essais de confection de la barrière réactive en colonne ont été effectués en premier lieu en utilisant la diatomite en poudre. A la suite de cette utilisation, des dysfonctionnements de la colonne ont été observés et qui étaient dus principalement au phénomène de colmatage du lit filtrant. Cela, s'est répercuté sur la perméabilité du lit est donc sur son efficacité à traiter l'affluent qui le traverse. C'est pourquoi, il était nécessaire de trouver une solution à ce problème sachant que notre matériau est proposé pour être utilisé in-situ. De ce fait, l'alternative qui c'est offerte à nous à consister en la granulation du matériau qui était poudreux. La mise en forme des grains a été obtenue en utilisant l'amidon comme liant temporaire (Figure V-38).



Figure V-38 : Vu macroscopique des grains de diatomite confectionnés.

V.1. CARACTERISATION DES GRAINS

V.1.1. Microscopie Electronique à Balayage

La microstructure des grains de diatomite traités à 100, 600 et 1200°C sont présentées sur la Figure V-38.

Les observations de la microscopie électronique à balayage ont révélées une bonne agglomération entre les frustules des diatomées due à l'ajout de l'amidon (Figure V-39 (a)) en gardant toujours cet aspect même après traitement thermique à 600°C. Le même constat a été rapporté par (Mohamedbaker and Burkitbaev 2009). En augmentant la température de calcination jusqu'à 1200 °C, une forme beaucoup plus rigide des grains a été obtenue qui s'est accompagnée d'un effondrement total et d'une distorsion complète de la structure poreuse de diatomées comme le montre la Figure V-39 (c).

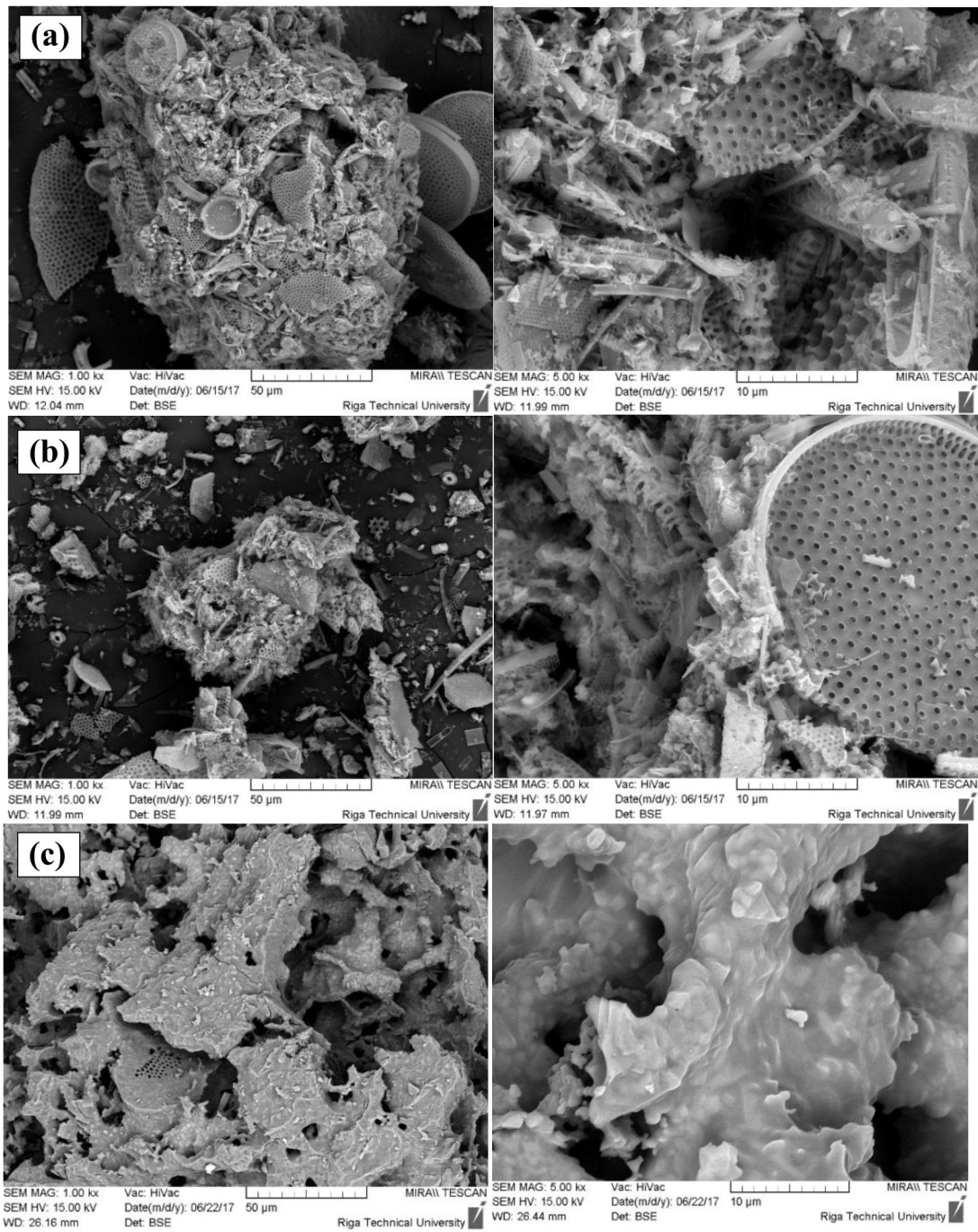


Figure V-39 : Observation microscopique des grains de diatomite.

V.1.2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Les groupements hydroxyliques et les bandes reliées au glucose constituent un bon marqueur caractéristique pour confirmer la présence et l'incorporation de l'amidon dans la structure de la diatomite. Il apparaît sur les spectres présentés dans la Figure V-40, l'existence d'une intense bande à 3425 cm^{-1} caractéristique des groupements OH. Une diminution apparente de l'intensité de celle-ci, après le traitement thermique, est notée. On remarque aussi un chevauchement entre les bandes à 1160 , 1020 et à 1082 cm^{-1} qui sont caractéristiques des : groupements avec les liaisons α -1,4 C-O-C du glucose, liaison C-O-H et la liaison d'élongation C-O-C du glucose (Samec 1957; Malumba et al. 2011). Cette juxtaposition des bandes révèle l'intégration de l'amidon avec les principaux groupements siloxanes de la diatomite. Ces bandes ont complètement disparues à 1200°C .

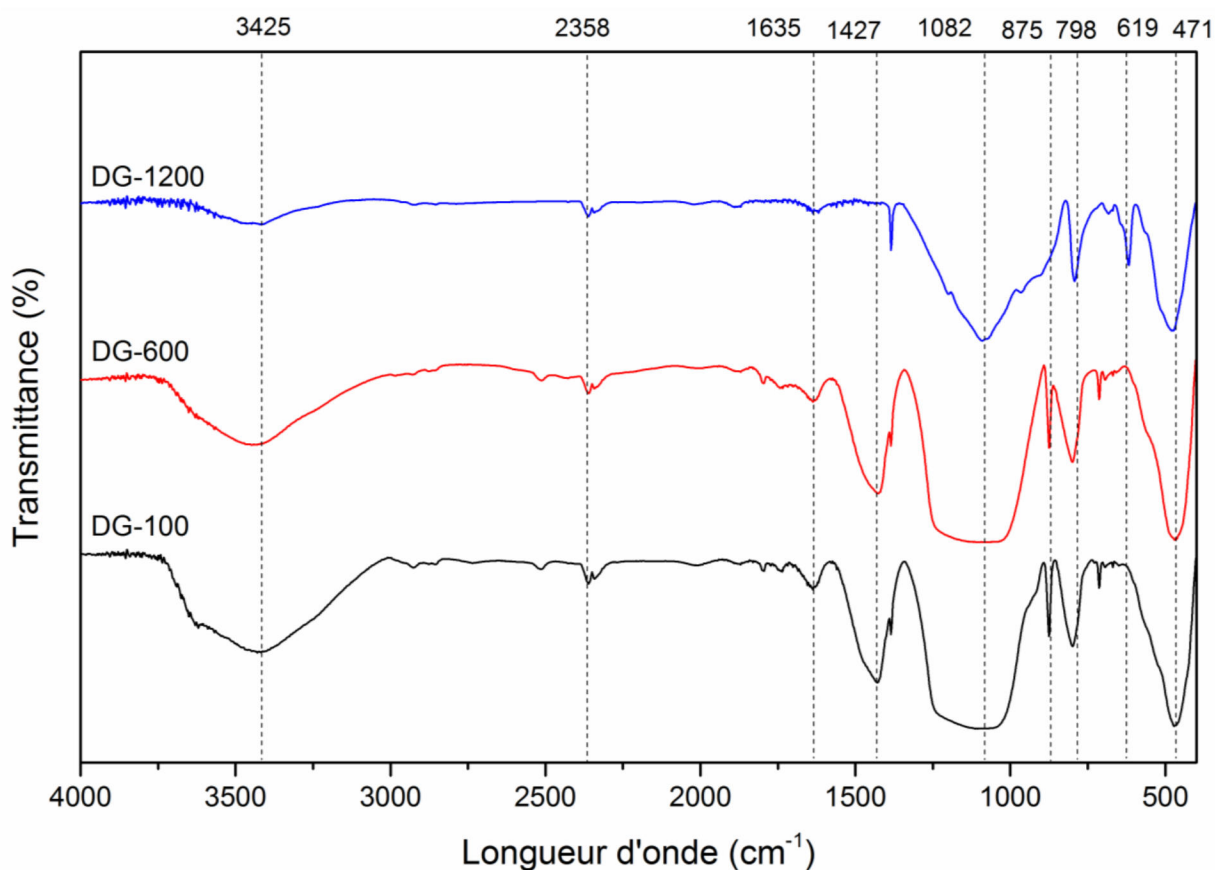


Figure V-40 : Spectres Infra-Rouge des grains de diatomite traités à 600 et 1200°C .

V.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure V-41) montre une similarité entre les diffractogrammes des matériaux DG-100 et DG-600 et ceux de DB et DH-600. Cependant, le chauffage à 1200 °C abouti à l'apparition de trois variétés cristallographiques qui se fait au détriment de la transformation allotropiques de la silice de diatomite (Fragoulis et al. 2004). Un pic plus intense observé à $2\theta = 22^\circ$, appartenant à la Cristobalite, les autres pics de faible intensité à $2\theta = 26^\circ$, 30° et 37° correspondent respectivement à la Wollastonite et à la Diopside (Wahl et al. 1961).

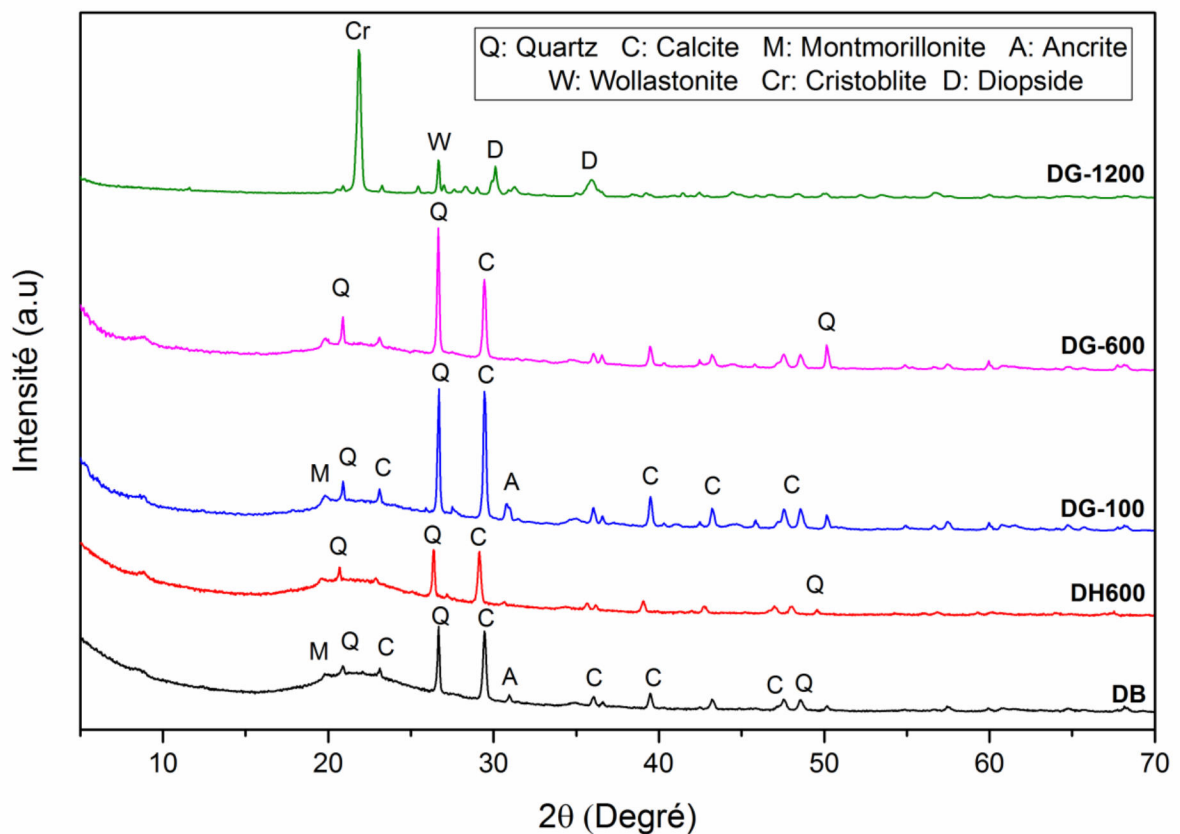


Figure V-41 : Diffractogrammes RX des grains de diatomite brute et modifiés.

V.1.4. Surface spécifique et volume des pores (BET)

Comme montré sur la Figure V-42 (insérée), toutes les formes sont typique d'une isotherme de type II selon la classification IUPAC. La boucle d'hystérésis est caractéristique de la condensation capillaire dans les mésopores. Une adsorption raisonnable a été obtenue pour les grains de diatomite traités à 100 et à 600°C, tandis que la quantité adsorbée enregistrée pour les grains calcinés à 1200°C était inférieur à $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$.

La Figure V-42 montre la distribution de la taille des pores obtenue en appliquant le modèle BJH et en utilisant la branche d'adsorption de l'isotherme. Les grains calcinés à 600°C présentent une large distribution des pores avec une taille moyenne d'environ 4 nm. Le volume des pores a légèrement augmenté (voir Tableau V-20) par rapport à celui de DG-100. D'autre part, le volume des pores du matériau DG-1200 a fortement diminué ($5,27\text{E}-04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), ainsi que la surface spécifique ; cela confirme la destruction totale de la structure de diatomite à 1200°C (Fernandez et al. 2014).

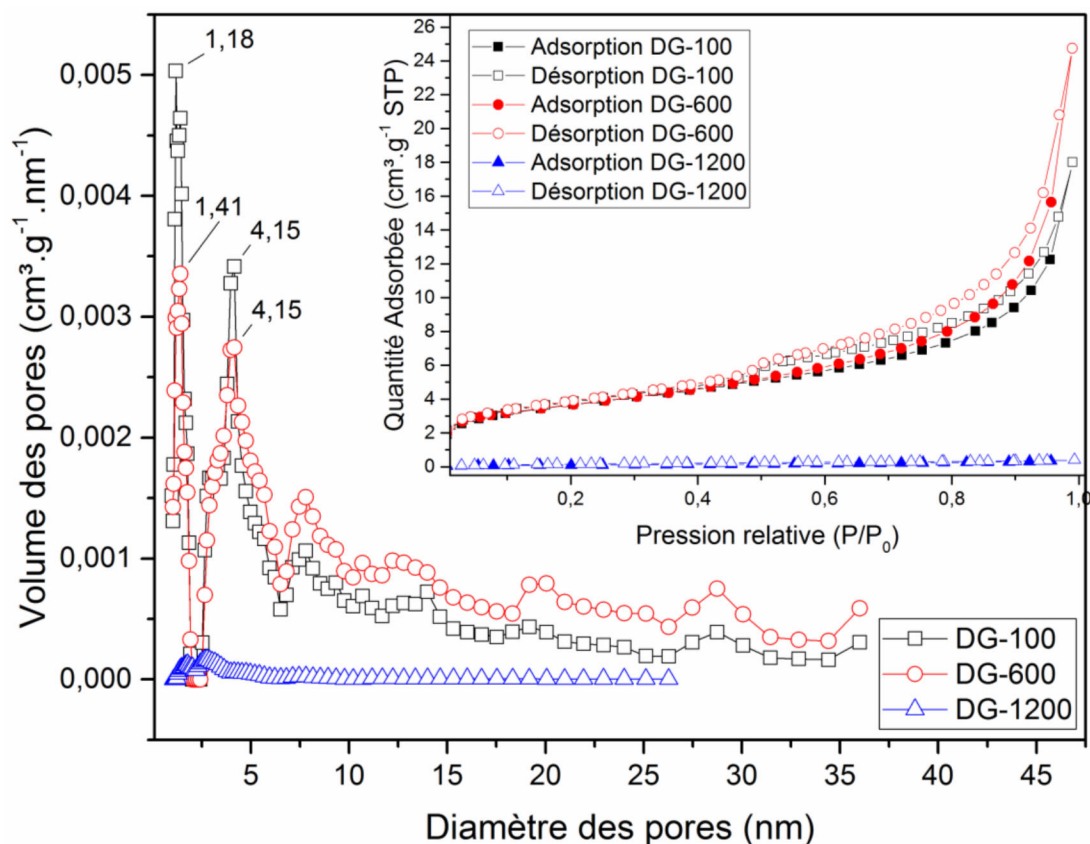


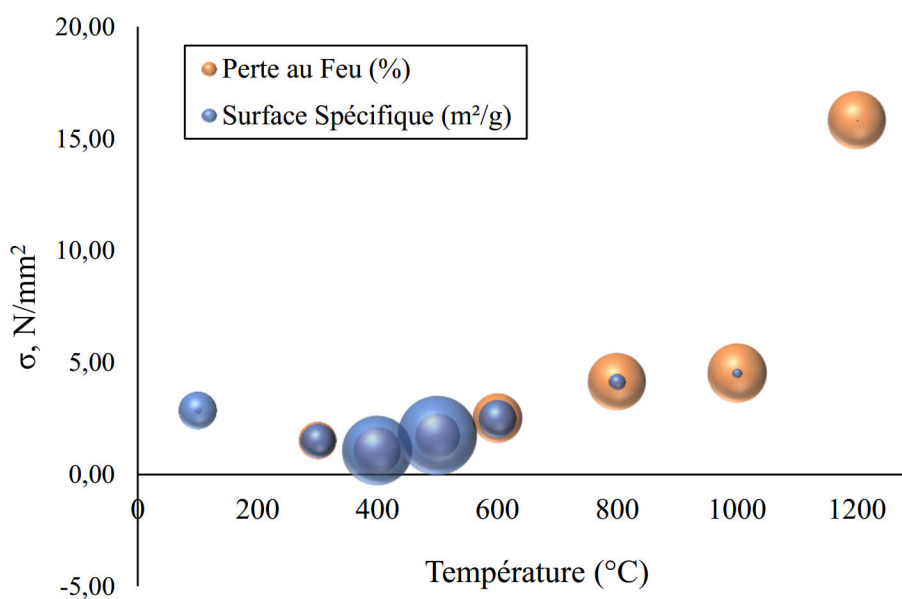
Figure V-42 : Distribution de la taille de particules et les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote (inséré) des grains de diatomite.

Tableau V-20 : Paramètres structuraux des grains de diatomite calcinés.

| Matériaux | Surface spécifique S _{BET} (m ² .g ⁻¹) | Volume des pores V _{pore} (cm ³ .g ⁻¹) | Taille moyenne des pores W (nm) |
|-----------|---|---|------------------------------------|
| DG-100 | 12.75 | 2.11e-02 | 4.03 |
| DG-600 | 12.68 | 2.92e-02 | 4.00 |
| DG-1200 | 0.37 | 5.27e-04 | 2.95 |

V.1.5. Sélection des grains de diatomite

Le choix des grains obtenus est basé d'une part sur la surface spécifique et d'autre part sur les propriétés mécaniques, en tenant compte de la perte de masse. Comme illustré dans la Figure V-43, qui représente la variation de la compressibilité en fonction de la température de chauffage, le meilleur comportement liant la perte de masse et la surface spécifique pour avoir une meilleure résistance à la compressibilité est situé aux environs des températures de chauffage entre 550 et 600°C. Par rapport à cet intervalle de température, plus la température augmente plus la résistance mécanique à la compression augmente, plus la perte de masse augmente et la surface spécifique diminue. Le comportement inverse est observé quand la température diminue. Donc, une surface spécifique de 12,7 m².g⁻¹, une perte de masse de 16,7 % correspondent à une résistance mécanique de 2,5 N.m⁻² qui est largement suffisante (selon la norme ASTM Standards 2002) pour que notre matériau soit utilisé comme barrière réactive.

**Figure V-43** : Caractéristique des grains sélectionnés.

V.2. ELIMINATION DES COLORANTS EN MODE CONTINU

Les courbes de percée obtenues pour chaque colorant (R-ETL, BTB-VG), sont représentées sur les Figures V-44 à V-48. Elles indiquent l'évolution du rapport de la concentration du soluté à la sortie de la colonne sur la concentration initiale (C_e/C_0) en fonction du temps pour chaque paramètre opératoire étudié.

V.2.1. Effet du pH de la solution

Le pH des solutions, joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Il reflète la nature de l'interaction physico-chimique entre l'adsorbant et l'adsorbé, et influence donc les mécanismes d'adsorption (Uddin et al. 2009a).

Sur les Figures V-44(a) et V-44(b), une influence bien remarquable de la variation du pH de la solution sur le temps de percée est observée. Cela est traduit par le recul des fronts de percée des pHs 6 et 10. Ainsi, les quantités et les capacités d'adsorption des deux colorants R-ETL et BTB-VG augmentent avec la diminution du pH de la solution. Le pH acide (2) semble le milieu le plus favorable pour l'adsorption de R-ETL et BTB-VG sur les grains de diatomite.

Ce comportement est équivalent à celui observé dans le cas de l'élimination des mêmes colorants en mode batch. Donc les mêmes interprétations peuvent être énoncées en particulier celle se rapportant à la protonation du matériau par l'effet des pH acides qui favorisent les réactions d'attractions électrostatiques adsorbant-adsorbé (Uddin et al. 2009b).

Tableau V-21 : Effet du pH sur les paramètres de la colonne.

| pH | R-ETL | | BTB-VG | |
|----|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| | Q _e total (mg/g) | Rendement (%) | Q _e total (mg/g) | Rendement (%) |
| 2 | 2,46 | 40,50 | 1,41 | 36,07 |
| 6 | 1,12 | 21,67 | 0,56 | 23,30 |
| 10 | 0,62 | 15,96 | 0,36 | 15,05 |

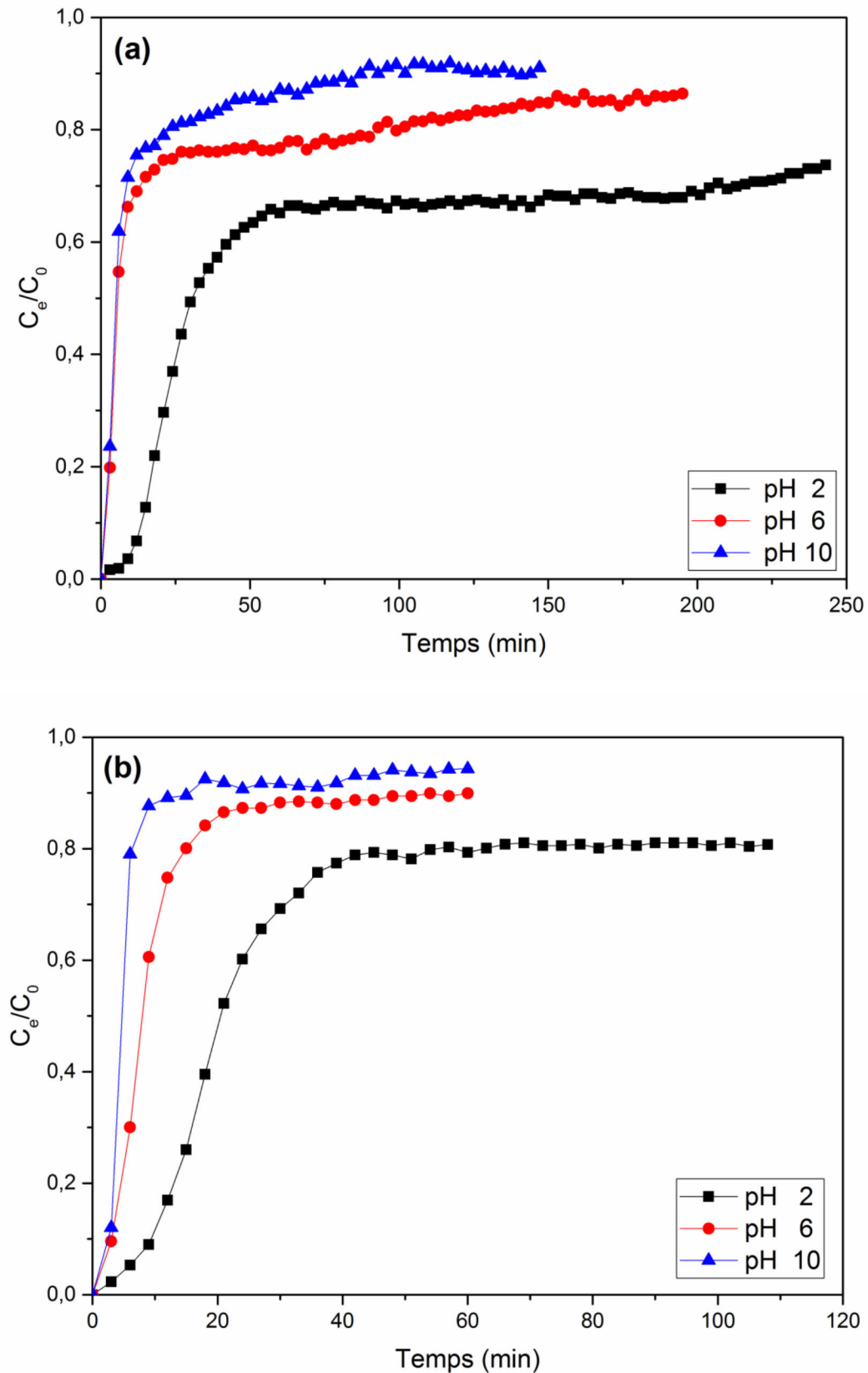


Figure V-44 : Effet du pH sur l'adsorption des colorants R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite.

V.2.2. Effet du débit d'alimentation de la pompe

L'influence de la variation de la vitesse de filtration sur le processus d'adsorption de R-ETL et BTB-VG a été examinée en traçant le rapport de la concentration résiduelle sur la concentration initiale C_e/C_0 en fonction du temps de filtration. L'effet du débit de la solution affluente est montré sur les Figures V-45(a) et V-45(b) respectivement pour R-ETL et BTB-VG.

On remarque que la percée s'est produite de manière nettement plus rapide avec l'augmentation du débit. La diminution du temps de saturation et du temps de résidence est due à la diminution de l'épaisseur et de la résistance du film externe de transfert de masse à la surface de l'adsorbant (Han et al. 2009b). Le recul du front des courbes est traduit par la réduction de la zone de transfert, ce comportement est le résultat de l'insuffisance du temps de contact entre les molécules des colorants et la surface des grains à un débit élevé. Cela est aussi dû à un taux élevé de molécules affluentes dans la colonne ce qui limite leurs diffusion dans les pores des grains (Jung et al. 2016).

La vitesse de l'affluent a remarquablement affecté les capacités d'adsorption des deux colorants (Tableau V-22). Les capacités d'adsorption totales diminuent de 2,23 à 1,89 mg pour R-ETL et de 2,08 à 1,76 mg pour BTB-VG en augmentant le débit de 2,5 à 10 mL/min.

Tableau V-22 : Effet du débit de la pompe sur les paramètres de la colonne.

| Débit (mL.min ⁻¹) | R-ETL | | BTB-VG | |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------------------|---------------|
| | Q _e total (mg/g) | Rendement (%) | Q _e total (mg/g) | Rendement (%) |
| 2,5 | 2,23 | 43,93 | 2,08 | 46,38 |
| 5 | 2,09 | 32,43 | 1,93 | 31,91 |
| 10 | 1,89 | 24,61 | 1,76 | 27,02 |

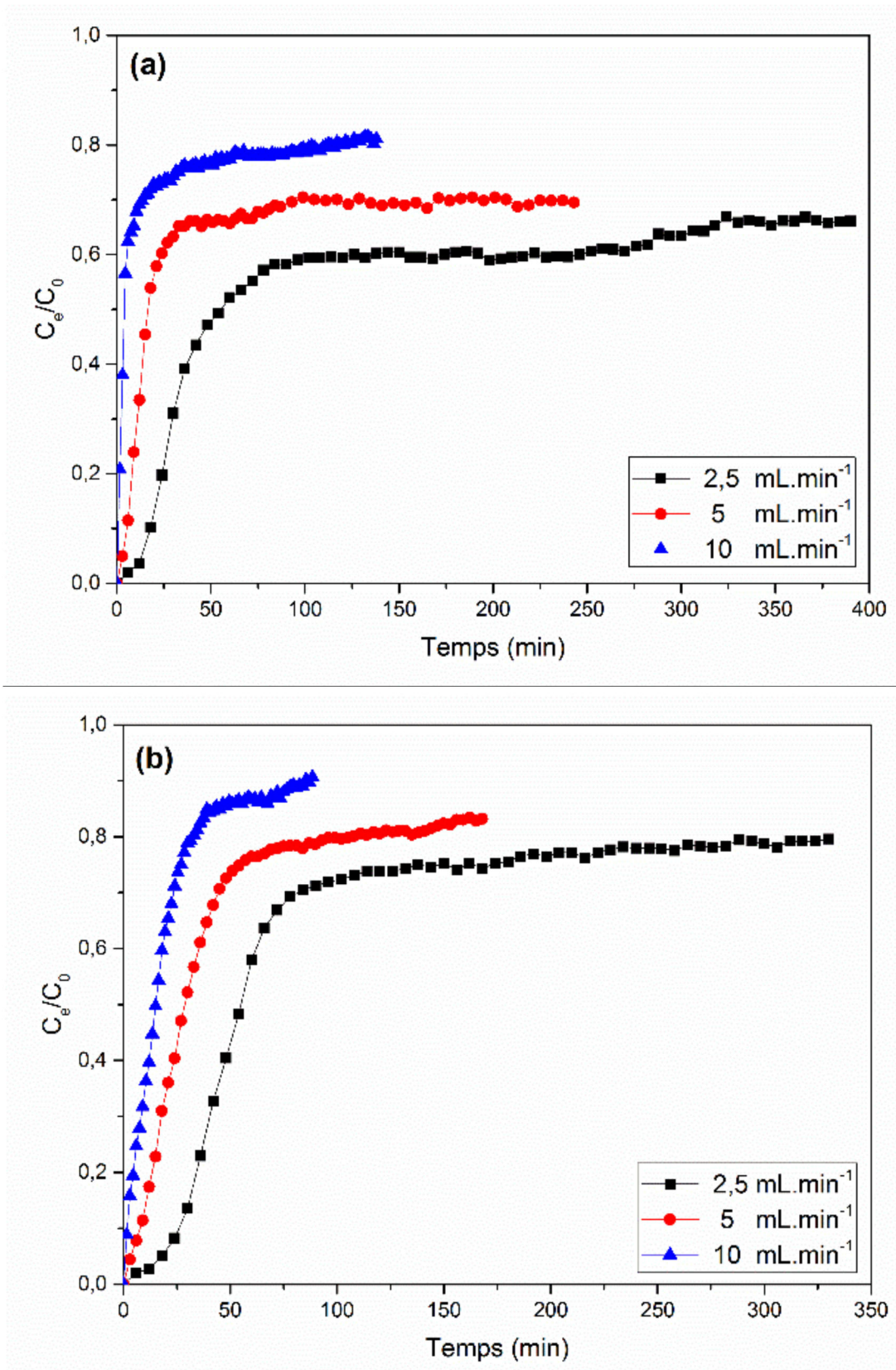


Figure V-45 : Effet du débit de l'affluent sur l'adsorption de R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite.

Plusieurs auteurs ont suggéré que le temps de contact entre la phase liquide et la phase solide est le facteur limitant durant le processus d'adsorption d'un soluté (Sharma and Singh 2013; Guimarães and Leão 2014). Pour expliquer ce résultat, nous avons tracé sur les Figures V-46(a) et V-46(b), les courbes représentant la variation du temps en fonction du débit (Q (mL/min)) pour les temps de percé (t_b), les temps de saturation (t_e) et les temps à 50% de C_0 ($t_{50\%}$) respectivement pour R-ETL et BTB-VG.

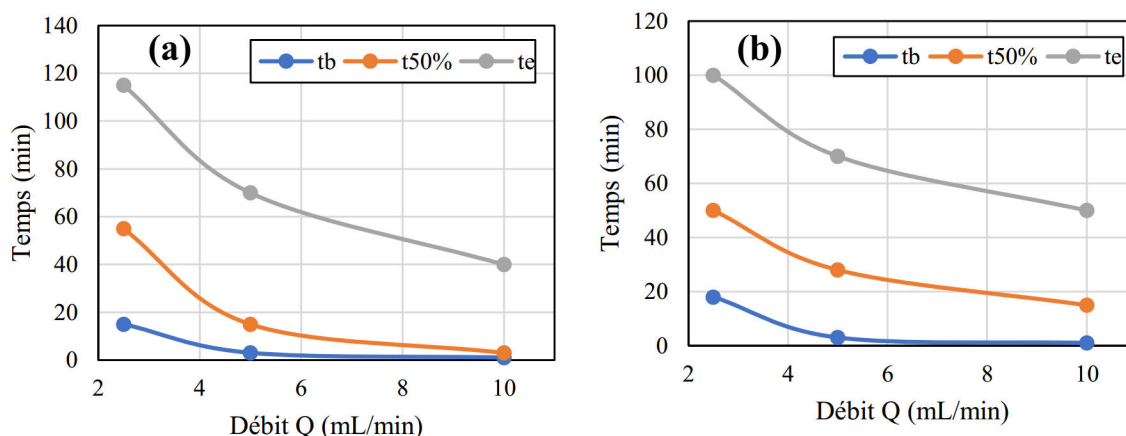


Figure V-46 : Variation de t_b , t_e et $t_{50\%}$ en fonction du débit Q (mL/min) pour R-ETL(a) et BTB-VG(b).

On remarque que lorsque le débit Q augmente, les écarts entre t_e et $t_{50\%}$ diminuent beaucoup plus que ceux entre $t_{50\%}$ et t_b . En admettant que la capacité d'adsorption diminue avec le degré de saturation des sites et que la cinétique d'adsorption dépend du nombre de sites actifs libres, la quantité adsorbée diminue d'autant plus que l'on s'approche de la saturation. Donc la quantité adsorbée est limitée par la cinétique d'adsorption pour les débits les plus élevés (Xu et al. 2013).

V.2.3. Effet de la concentration initiale

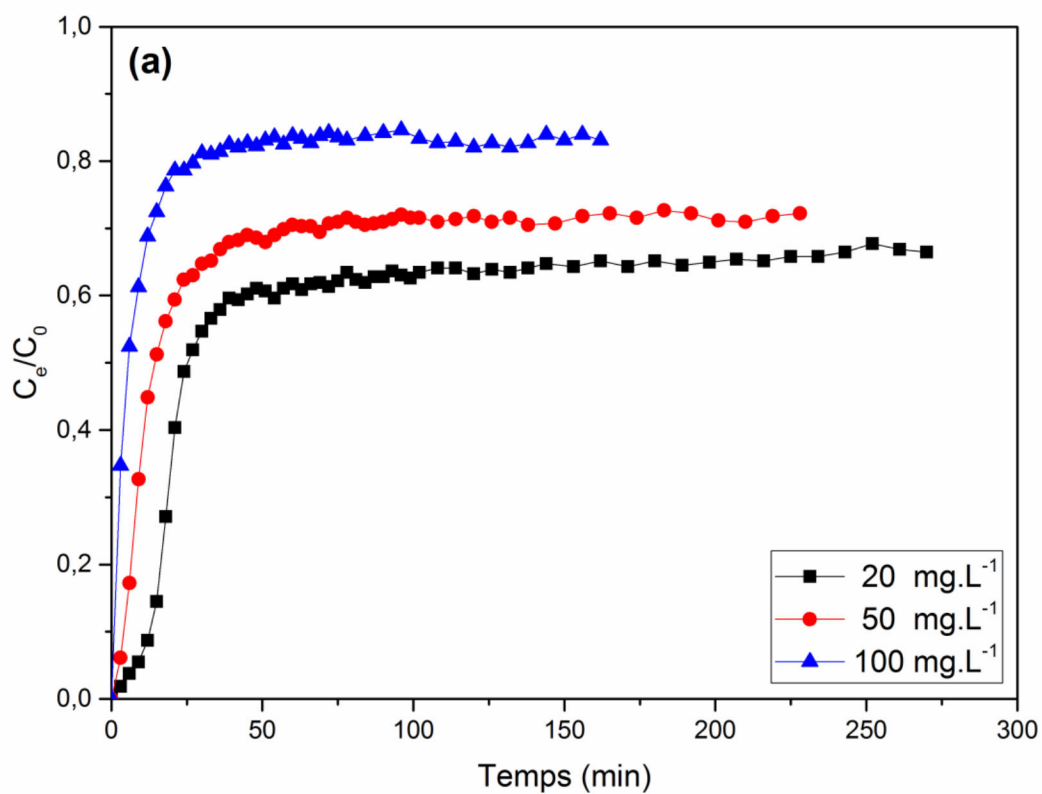
Afin d'établir les performances optimales du système continu à lit fixe, les concentrations initiales ont été de 20, 50 et 100 mg/L pour R-ETL, et de 40, 80 et 160 mg/L pour BTB-VG. L'effet de la concentration initiale des colorants est illustré sur les Figures V-47(a) et V-47(b).

Il est à noter qu'au fur et à mesure que la concentration en colorants augmente, le temps de percé et le temps d'épuisement deviennent plus courts. Le front d'adsorption a tendance donc, à reculer. Ceci indique que le lit atteint la saturation plus rapidement lorsque des quantités plus importantes en colorants sont introduites dans la colonne.

Les capacités d'adsorption augmentent donc avec l'augmentation de la concentration initiale (voir Tableau V-23).

Tableau V-23 : Effet de la concentration initiale sur les paramètres de la colonne.

| Concentration (mg/L) | R-ETL | | Concentration (mg/L) | BTB-VG | |
|-------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------|--------------------------------|------------------|
| | Q _e total (mg/g) | Rendement (%) | | Q _e total (mg/g) | Rendement (%) |
| 20 | 1,22 | 40,63 | 40 | 1,15 | 39,75 |
| 50 | 1,75 | 32,85 | 80 | 1,40 | 38,20 |
| 100 | 1,80 | 20,39 | 160 | 1,47 | 28,85 |



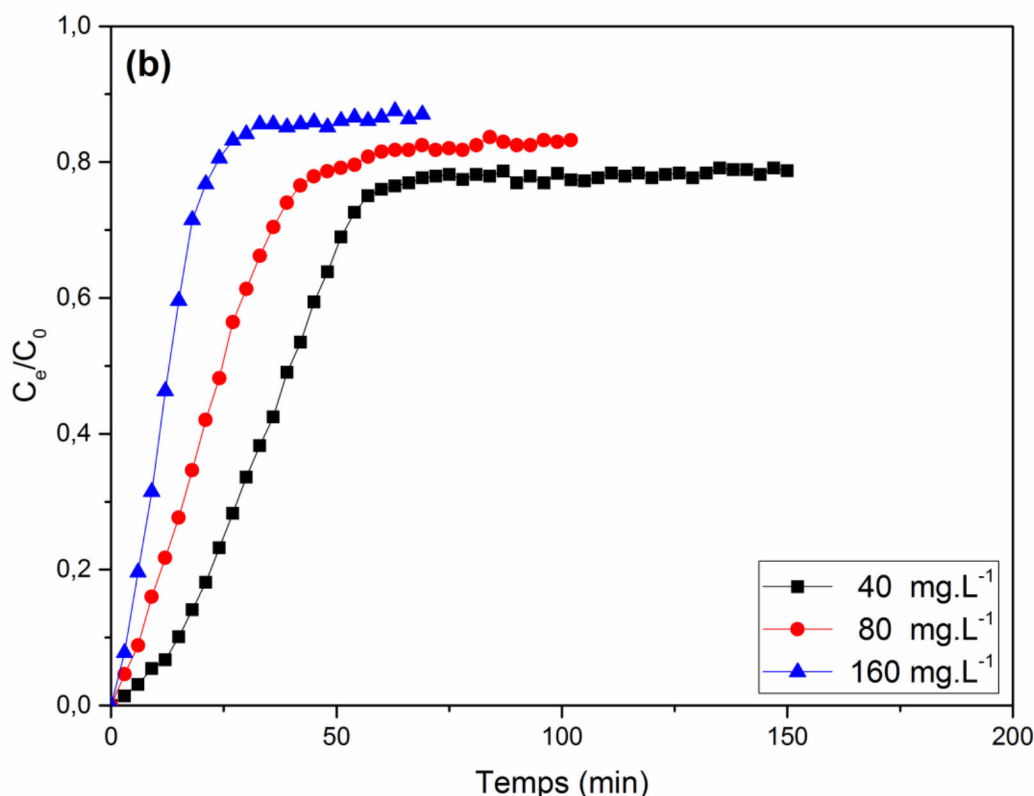


Figure V-47 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption des colorants R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite.

Cela peut s'expliquer par le fait que la concentration accroît le nombre d'ions et/ou de molécules d'adsorbat dans la solution engendrant de ce fait un gradient de concentration élevé à l'interface solide-liquide. Ce gradient provoque un transport de soluté plus rapide en raison de l'augmentation du coefficient de diffusion ou du transfert de masse (Chen et al. 2012).

Avec l'augmentation de la concentration des colorants, les quantités adsorbées totales ont augmentées de 1,22 à 1,80 mg pour le R-ETL quand la concentration initiale passe de 20 à 100 mg/L, et de 1,15 à 1,47 mg pour BTB-VG quand la concentration initiale passe de 40 à 160 mg/L (Tableau V-23). Cela peut être attribué à l'augmentation de la force d'entraînement des molécules des colorants pour que le processus de transfert surmonte la résistance au transfert de masse (Baral et al. 2009). Par conséquent, les grains de diatomite ont été saturés plus rapidement aux concentrations élevées. De même, on remarque une grande netteté des courbes de percée, ce qui indique un transfert relativement restreint et une diffusion intraparticulaire qui domine donc, le processus d'adsorption des deux colorants (Han et al. 2009a). Une tendance similaire a été rapportée par Gong et al. (2015) quant à l'adsorption de Pb^{+2} et du bleu de méthylène sur le charbon actif granulé.

V.2.4. Effet de la hauteur du lit

L'effet de la hauteur du lit (3, 6 et 10 cm correspondant respectivement à 5, 10 et 20 g de grains de diatomite), sur l'adsorption des colorants R-ETL et BTB-VG est représenté sur les Figures V-48(a) et V-48(b) respectivement.

Les résultats montrent que les quantités et les capacités d'adsorption de R-ETL et BTB-VG augmentent avec l'augmentation de la hauteur du lit, d'une part et d'autre part, que le processus d'adsorption atteint la saturation plus lentement.

Tableau V-24 : Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption de R-ETL et BTB-VG.

| Hauteur (cm) | R-ETL | | | BTB-VG | | |
|-----------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------|------------------|
| | Q _e total (mg/g) | Q _{exp} (mg/g) | Rendement (%) | Q _e total (mg/g) | Q _{exp} (mg/g) | Rendement (%) |
| 3 (5g) | 2,72 | 4,54 | 28,00 | 1,96 | 3,27 | 23,61 |
| 6 (10g) | 1,87 | 3,12 | 35,11 | 1,80 | 3,00 | 32,69 |
| 12 (20g) | 1,49 | 2,48 | 43,50 | 1,48 | 2,45 | 38,24 |

Ce constat peut être expliqué premièrement par l'accroissement du nombre des sites actifs, par l'augmentation de la masse du garnissage, ce qui conduit à une plus grande surface accessible aux molécules des colorants (Lim and Aris 2014). Deuxièmement, par un temps de séjour du polluant suffisant pour atteindre l'équilibre et donc pour que le processus d'adsorption prend fin.

De ces résultats, il en ressort que la capacité d'adsorption obtenue expérimentalement (Q_{exp}) par gramme des grains de diatomite reste quasiment constante. Dans ces conditions expérimentales, nous pouvons conclure que la capacité d'adsorption ne dépend que du nombre de sites actifs sur le matériau (Tan and Hameed 2017).

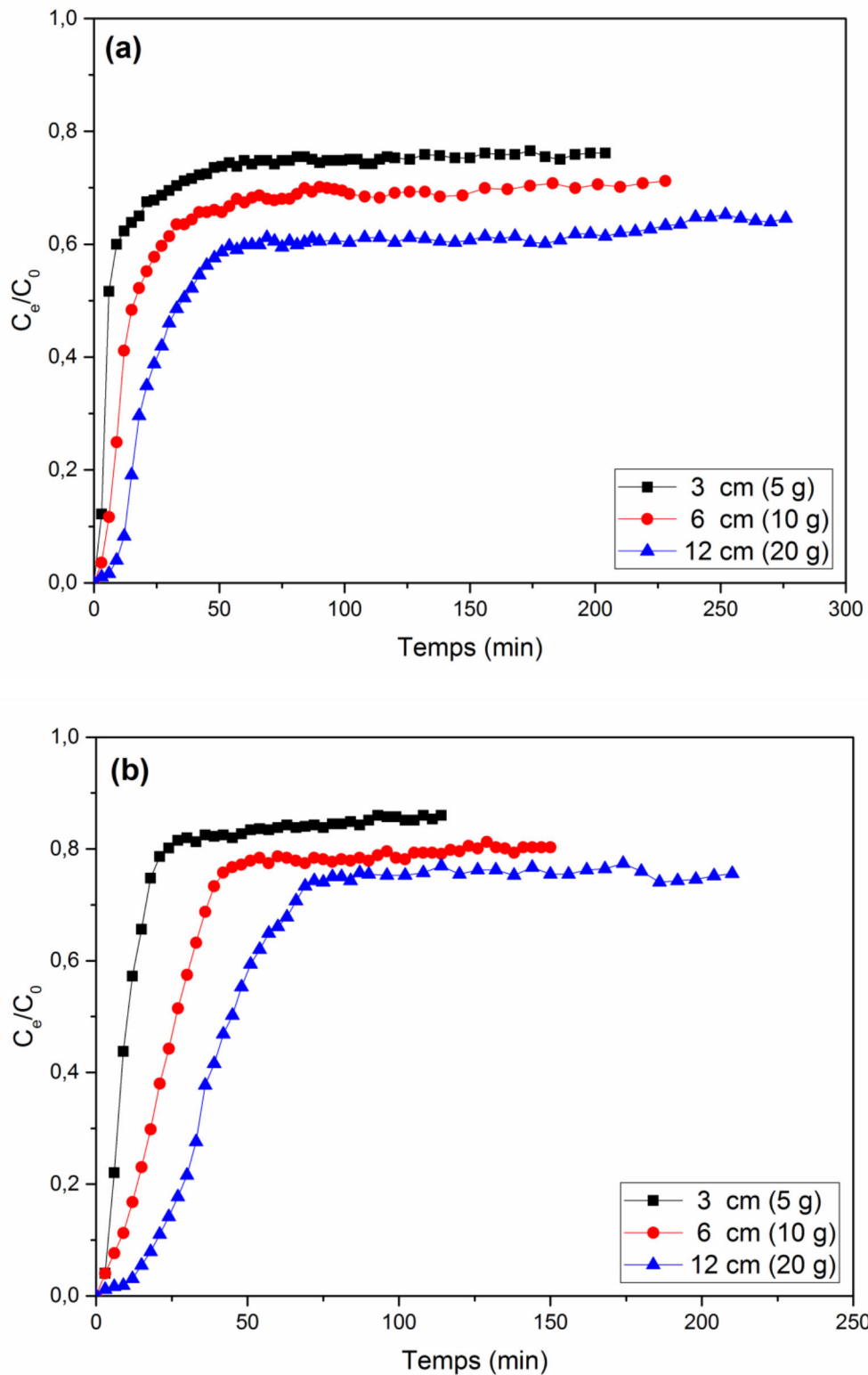


Figure V-48 : Effet de la hauteur du lit sur l'adsorption des colorants R-ETL (a) et BTB-VG (b) sur une colonne à grains de diatomite.

V.2.5. Application des modèles d'adsorption en mode continu

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des deux colorants sur les grains de diatomite, nous avons modélisé les résultats obtenus aux moyens de cinq modèles : Thomas, Adam–Bohart, Yan, Yoon–Nelson et Clark (Voir Tableau I-3 Chapitre I).

Les Tableaux V-25 et V-25 présentent respectivement les valeurs de R^2 et les paramètres calculés pour chaque modèle à différentes hauteurs du lit des grains de diatomite pour R-ETL et BTB-VG. Il est clair d'après les coefficients de régression que les modèles de Yan et Clark sont les plus représentatifs par rapport aux autres modèles, et les plus adaptés à décrire le phénomène de rétention des deux colorants sur les grains de diatomite. D'après Sulaymon et al. (2015), ces modèles peuvent être utilisés pour une explication spatio-temporelle du processus d'adsorption à l'intérieur de la colonne, et aideront grandement à estimer la longévité du lit sur le terrain.

Les modèles de Thomas et Yoon–Nelson viennent en deuxième position de classement après Yan et Clark. On peut voir qu'avec l'augmentation de la hauteur du lit, les paramètres de Thomas k_{Th} et q_0 augmentent pour les deux colorants, cela est attribué au processus d'adsorption où aux diffusions externe et interne qui sont des étapes limitantes. Quant aux paramètres de Yoon–Nelson, la diminution de τ indique que la saturation se produit plus lentement avec l'augmentation de la hauteur du lit. Dans ce cas, le phénomène de transfert de masse en phase liquide pourrait expliquer l'augmentation de k_{YN} (Demarchi et al. 2015).

Tableau V-25 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant R-ETL.

| Hauteur (cm) | | 3 (5 g) | 6 (10 g) | 12 (20 g) |
|---------------------|----------|----------------|-----------------|------------------|
| Thomas | k_{Th} | 0,00096 | 0,0023 | 0,0035 |
| | q_0 | 53,79 | 96,98 | 97,72 |
| | R^2 | 0,48 | 0,75 | 0,92 |
| Bohart–Adam | k_{BA} | 0,00051 | 0,0012 | 0,003 |
| | N_0 | 734,08 | 208,95 | 134,46 |
| | R^2 | 0,36 | 0,61 | 0,89 |
| Yan | a | 0,88 | 1,41 | 2,19 |
| | q_0 | 2,08 | 0,50 | 0,16 |
| | R^2 | 0,76 | 0,93 | 0,96 |

Suite du Tableau V-25

| | | | | |
|--------------------|----------|-------|-------|-------|
| Yoon–Nelson | k_{YN} | 0,046 | 0,085 | 0,17 |
| | τ | 10,97 | 24,33 | 26,97 |
| | R^2 | 0,48 | 0,71 | 0,92 |
| Clark | r | 0,033 | 0,053 | 0,082 |
| | A | 0,12 | 0,30 | 0,90 |
| | R^2 | 0,55 | 0,79 | 0,95 |

Tableau V-26 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant BTB-VG.

| Hauteur (cm) | | 3 (5 g) | 6 (10 g) | 12 (20 g) |
|--------------------|----------|---------|----------|-----------|
| Thomas | k_{Th} | 0,0014 | 0,0014 | 0,0015 |
| | q_0 | 133,18 | 190,96 | 199,62 |
| | R^2 | 0,69 | 0,97 | 0,99 |
| Bohart–Adam | k_{BA} | 0,00072 | 0,00088 | 0,0013 |
| | N_0 | 851,92 | 361,24 | 307,35 |
| | R^2 | 0,51 | 0,88 | 0,96 |
| Yan | a | 1,79 | 1,75 | 1,84 |
| | q_0 | 1,12 | 0,27 | 0,06 |
| | R^2 | 0,94 | 0,97 | 0,92 |
| Yoon–Nelson | k_{YN} | 0,100 | 0,102 | 0,111 |
| | τ | 15,18 | 28,64 | 41,92 |
| | R^2 | 0,69 | 0,97 | 0,99 |
| Clark | r | 0,0718 | 0,0662 | 0,053 |
| | A | 0,22 | 0,52 | 0,92 |
| | R^2 | 0,77 | 0,99 | 0,99 |

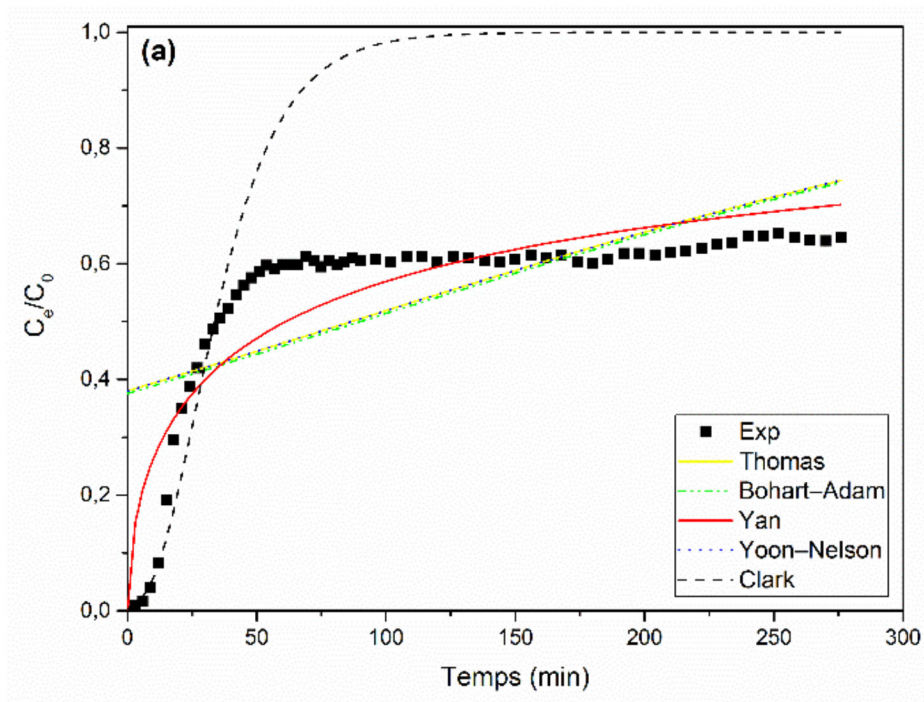


Figure V-49 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant R-ETL.

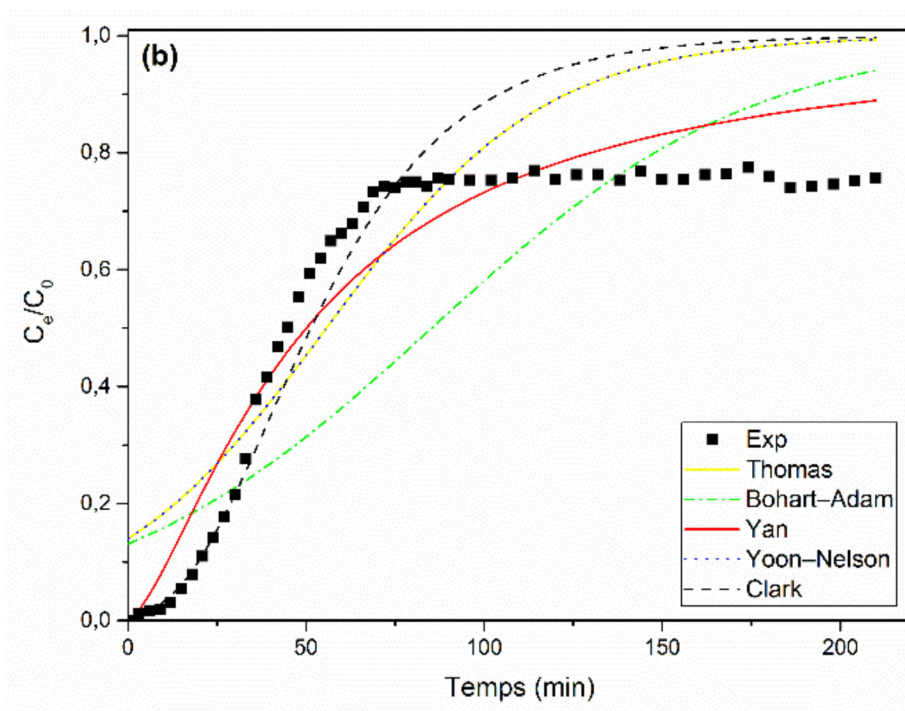


Figure V-50 : Modélisation de l'adsorption en colonne du colorant BTB-VG.

V.3. CONCEPTION DE LA BARRIÈRE A BASE DE GRAINS DE DIATOMITE

En général, la conception d'une Barrière Réactive Perméable comprend certaines étapes importantes (Gavaskar 1999; Zhou et al. 2014) :

- Evaluation technico-économique préliminaire, essentiellement basée sur le choix de la méthode de dépollution (mécanisme de fixation/dégradation du polluant) et du milieu réactif ;
- Caractérisation du site où la barrière doit être placée (propriétés hydrauliques du sol, le type et la concentration des polluants, la masse totale de polluants et la composition chimique des eaux souterraines ;
- Etudes de faisabilité du traitement en se basant sur les essais en batch et en colonnes, l'estimation du temps de résidence et le calcul de l'épaisseur de la zone réactive ;
- Formulation d'un plan de surveillance.

Dans notre étude nous nous sommes penchés plus sur le troisième point qui est la faisabilité du traitement.

Dans le même dispositif expérimental précédant (Figure II-6, Chapitre II), les grains de diatomite avec une hauteur de 10 cm ont été intercalés entre deux couches de sol de 3 cm, afin de simuler le processus in-situ. Une pompe péristaltique est utilisée pour assurer l'écoulement de la solution de colorants (Figure V-51).

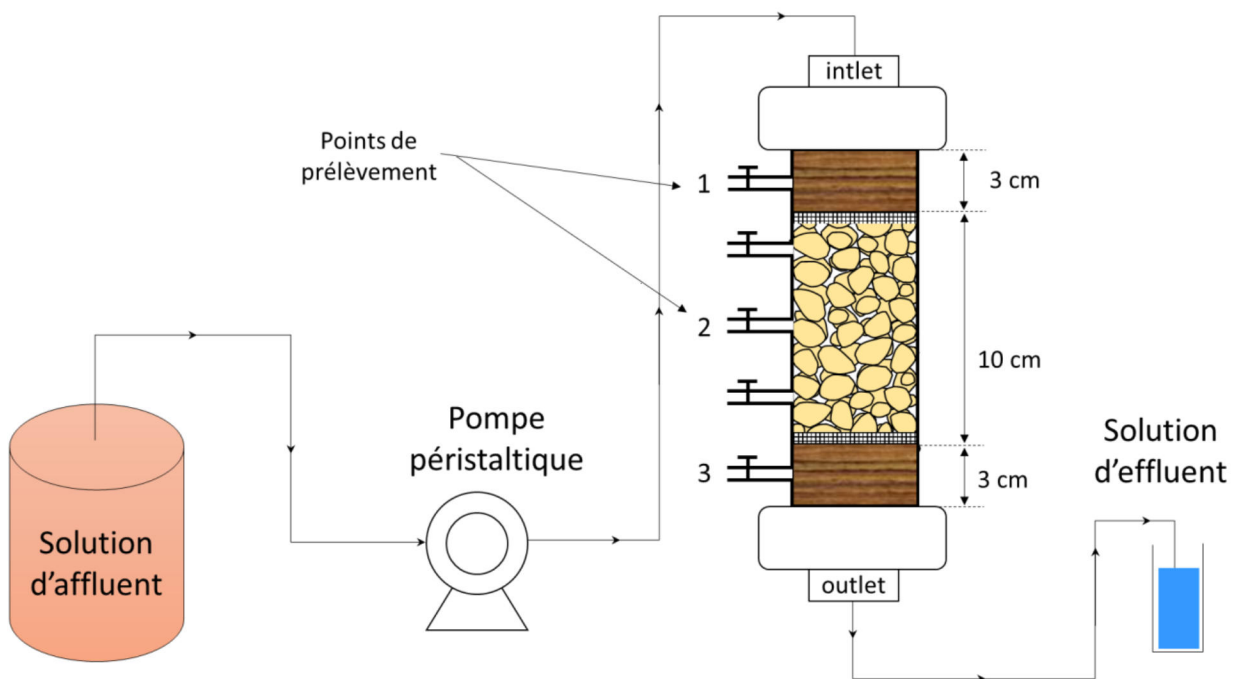


Figure V-51 : Dispositif expérimentale de la mise en place des grains de diatomite comme barrière dans le sol.

Afin d'évaluer la capacité des grains de diatomite à éliminer les colorants R-ETL et BTB-VG, et empêcher ainsi la contamination des eaux souterraines, la masse cumulée des contaminants dans les différentes couches de la colonne a été calculée (Tableau V-27). La Figure V-52 montre qu'une quantité appréciable de colorant BTB-VG a été retenue dans la barrière avec une quantité de 4,33mg/g. concernant le colorant R-ETL, la barrière reste plus efficace mais la quantité passée enregistrée est de l'ordre de 2mg/g ce qui est conséquent. Ces résultats sont dus principalement à la différence de densité des matériaux sol et diatomite qui influent fortement sur les valeurs des capacités d'adsorption.

Tableau V-27 : Paramètres de la Barrière Réactive Perméable dans le sol.

| | R-ETL | | BTB-VG | |
|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| | Q _e totale (mg/g) | m _{totale} (mg) | Q _e totale (mg/g) | m _{totale} (mg) |
| 1^{ère} couche | 1,24 | 43,42 | 1,53 | 53,65 |
| Barrière | 2,92 | 48,19 | 4,33 | 71,51 |
| 2^{ème} couche | 2,01 | 70,22 | 2,53 | 88,50 |

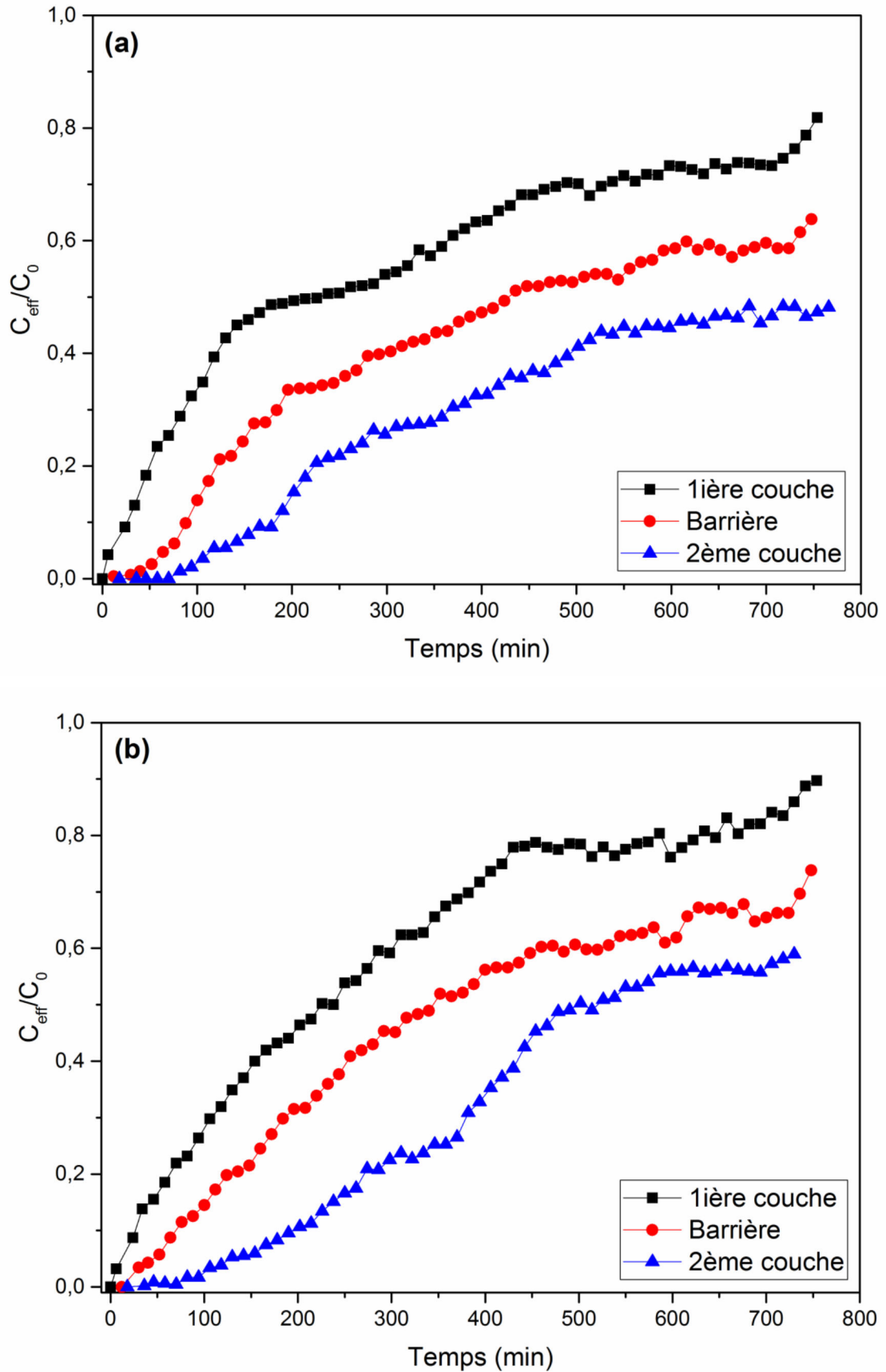


Figure V-52 : Elimination de R-ETL (a) et BTB-VG (b) par la barrière.

V.3.1. Temps de séjour et épaisseur de la barrière

Temps de séjour et épaisseur de la barrière peuvent être calculés en utilisant les équations suivantes (Equation 15 et 16) (Obiri-Nyarko et al. 2014) :

$$t_{s\acute{e}j} = -\ln(C_T/C_0)/k \quad (\text{Eq.15})$$

$$b = v \times t_{s\acute{e}j} \times FS \quad (\text{Eq.16})$$

Où C_T concentration cible en bas du gradient de la barrière ; C_0 concentration du contaminant entrant ; et k vitesses de réaction (dans ce cas nous avons utilisé les constantes du modèle de Yoon–Nelson $K_{YN} = 0,0042$ et $0,0044 \text{ min}^{-1}$ respectivement pour R-ETL et BTB-VG), v vitesse de l'écoulement de l'eau polluée dans les milieux réactifs, et FS le facteur de sécurité (égale à 2).

Tableau V-28 : Temps de séjour et l'épaisseur de la barrière calculés à partir des essais en colonne.

| | R-ETL | BTB-VG |
|-------------------------|-------|--------|
| $t_{s\acute{e}j}$ (min) | 69,71 | 72,95 |
| b (m) | 2,09 | 2,19 |

D'après ces résultats on constate que l'épaisseur de la barrière ne présente pas une grande influence sur le temps de séjour par contre la nature du colorant peut avoir un impact significatif.

V.4. SIMULATION A GRANDE ECHELLE DE LA BARRIERE REACTIVE

Dans cette partie d'étude, le logiciel COMSOL v 4.4 a été choisi pour résoudre numériquement les différentes équations de mécanique des fluides et de transfert de masse dans les phases fluide et solide. La modélisation du problème est faite sur une géométrie en 2D et le transport des solutés a été suivi pendant 10 ans. Cette approche a déjà montré un potentiel encourageant pour la modélisation des scénarios de migration et de diffusion des polluants dans les différentes couches de sols (User's Guide Comsol Multiphysics).

Deux interfaces dans le logiciel ont été sélectionnées et couplées :

Interface « Equation de Richards » (Equation 17) qui régit l'écoulement de l'eau dans les sols à saturation variable. Les pores du sol sont reliés à l'atmosphère, et nous avons supposé que les changements de pression dans l'air n'affectent pas le débit entrant (Coulson and Richardson 1960; Genuchten 1980) :

$$(C + S_e S) \frac{\partial H_p}{\partial t} + \nabla \cdot (-K \nabla (H_p + D)) = 0 \quad (\text{Eq.17})$$

Où : C capacité d'humidité spécifique (m^{-1}), S_e saturation effective du sol (sans dimension), S coefficient de stockage (m^{-1}), H_p pression hydraulique (m), qui est proportionnelle à la variable dépendante p (Pa), t temps, K conductivité hydraulique (m/s) et D direction de l'écoulement (la direction vers l'axe des y) qui représente l'élévation verticale (m).

COMSOL Multiphysiques convertit l'équation de Richards en unités SI afin de combiner les conditions aux limites avec la formulation de la loi de Darcy. La charge hydraulique H , la pression hydraulique H_p et l'élévation D sont liées à la pression p selon l'équation suivante :

$$H_p = \frac{p}{\rho g} ; H = H_p + D \quad (\text{Eq.18})$$

De plus, la perméabilité κ ($1/\text{m}^2$) et la conductivité hydraulique K (m/s) sont liées à la viscosité μ (Pa.s), à la densité du fluide ρ (kg/m^3) et à l'accélération de la pesanteur g (m/s^2) par l'équation suivante :

$$\frac{\kappa}{\mu} = \frac{K}{\rho g} \quad (\text{Eq.19})$$

L'interface « Transport du Soluté » (Equation 20) régit l'advection et la dispersion des polluants dans le sol implémenté par l'équation 20. Elle a été utilisée pour calculer les concentrations en espèces et leurs transports dans les milieux poreux. Elle inclut également, les expressions du taux de réaction et des sources du soluté. Cette interface comprend le flux des milieux libres et poreux avec des phases solides immobiles et mobiles, y compris la diffusion, la convection, la dispersion, l'adsorption et la volatilisation des espèces dans les milieux poreux.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho_b c_p) + \frac{\partial}{\partial t}(a_v c_G) = \nabla \cdot (-\theta D_L \nabla c + \mathbf{u} c) = R_L + S_c \quad (\text{Eq.20})$$

Avec

c concentration (kg/m³) et c_p masse du polluant adsorbé (mg/kg), θ fraction volumique du fluide (sans dimension), et ρ_b masse volumique apparente (kg/m³), a_v égale au fraction volumique de l'air (m³/m³) et c_G est la concentration du soluté dans l'air (kg/m³).

Le terme $\rho_b c_p$ donne la masse du soluté adsorbée par le sol lorsque la concentration change avec le temps, R_L désigne le coefficient de désintégration ou de biodégradation des deux colorants, S_c est la quantité soluté ajouté par unité de volume du milieu poreux par unité de temps (kg/m³/d).

Les dérivées temporelles dans l'équation de transport de soluté donne :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\theta c) + \frac{\partial}{\partial t}(\rho_b c_p) + \frac{\partial}{\partial t}(a_v c_G) = \\ \theta \frac{\partial c}{\partial t} + \rho_b k_p \frac{\partial c}{\partial t} + a_v k_G \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - k_G) c \frac{\partial \theta}{\partial t} = R_L + S_c \end{aligned} \quad (\text{Eq.21})$$

Après insertion de cette expansion dans l'équation du transport de soluté on obtient :

$$[\theta + \rho_b k_p + a_v k_G] \frac{\partial c}{\partial t} + \left[(1 - k_G) c \frac{\partial \theta}{\partial t} \right] + \nabla \cdot [-\theta D_{LG} \nabla c + \mathbf{u} c] = R_L + R_L + S_c \quad (\text{Eq.22})$$

La dispersion du soluté inclue la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire dans la phase liquide. Ces deux processus apparaissent dans la tension de dispersion liquide-gaz, dont les entrées sont :

$$\theta D_{LGii} = \alpha_1 \frac{u_i^2}{|\mathbf{u}|} + \alpha_2 \frac{u_j^2}{|\mathbf{u}|} + \theta D_m \tau_L + a_v D_G k_G \tau_G \quad (\text{Eq.21})$$

$$\theta D_{LGji} = \theta D_{Lii} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{u_i u_j}{|\mathbf{u}|} \quad (\text{Eq.22})$$

Dans ces équations, D_{LGii} sont les composantes principales de la tension de dispersion hydrodynamique liquide-gaz. D_{LGij} et DL_{Gji} sont les termes croisés, α est la dispersivité (m) où les indices "1" et "2" désignent respectivement l'écoulement longitudinal et transversal, D_m et D_G (m^2/j) sont les coefficients de diffusion moléculaire, τ_L et τ_G sont les facteurs de tortuosité pour le liquide (eau) et le gaz (air) respectivement, k_{Pi} représente les coefficients de partition et k_{Gi} représente les constantes de volatilisation et ces derniers sont considérés égale à zéro.

L'ensemble des conditions aux limites utilisées pour résoudre les équations du modèle sont présentés dans le Tableau V-29.

Tableau V-29 : Les entrées (inputs) nécessaires pour les modèles d'écoulement de fluide et du transport de soluté.

| Variables | Description | Unité |
|----------------------|---|------------------------|
| k_1 | Constante d'équilibre, réaction 1 | 0,0044 [1/min] |
| k_2 | Constante d'équilibre, réaction 2 | 0,0042 [1/min] |
| rho | Densité du fluide | 1 [g/cm ³] |
| thetas_1 | Porosité, Barrière | 0,46 |
| thetas_2 | Porosité, Sol | 0,339 |
| thetar_1 | Saturation résiduelle, Barrière | 0,001 |
| thetar_2 | Saturation résiduelle, Sol | 0,001 |
| Ss_1 | Coefficient de stockage, Barrière | 0,46 [1/m]/(g*rho) |
| Ss_2 | Storage coefficient, Sol | 0,339 [1/m]/(g*rho) |
| Ks_1 | Conductivité hydraulique saturée, Barrière | 0,104 [m/d] |
| Ks_2 | Conductivité hydraulique saturée, Sol | 0,298[m/d] |
| alpha_1 | Dispersivité de la Barrière | 0,85 [1/m] |
| alpha_2 | Dispersivité du Sol | 1,74 [1/m] |
| n_1 | Constantes liée à la Barrière | 1,18 |
| n_2 | Constantes liée au Sol | 1,38 |
| H _{p0} | Pression hydraulique d'entrée du panache | 0,01 [m] |
| N ₀ | Sotie des polluants | 0,01*Ks_1*rho |
| c _{0_R-ETL} | Concentration initiale du panache du colorant R-ETL | 1 [kg/m ³] |

Suite du Tableau V-29

| | | |
|-----------------|--|----------------------------|
| c_{0_BTB-VG} | Concentration initiale du panache du colorant BTB-VG | 1,6 [kg/m ³] |
| ρ_b | Densité apparente du sol | 1300 [kg/m ³] |
| k_{p_R-ETL} | Coefficient de distribution du colorant R-ETL | 0,062 [L/g] |
| k_{p_BTB-VG} | Coefficient de distribution, du colorant BTB-VG | 0,0675 [L/g] |
| D_l | Coefficient de diffusion, dans la phase liquide | 0,012 [cm ² /s] |
| α_x | Dispersivité longitudinale | 0,005 [m] |
| α_y | Dispersivité transversale | 0,001 [m] |
| kg_{R-ETL} | Coefficient de volatilisation | 0 |
| kg_{BTB-VG} | Coefficient de volatilisation | 0 |
| d_{R-ETL} | Épaisseur du panache du colorant R-ETL | 0,05 [m] |
| d_{BTB-VG} | Épaisseur du panache du colorant BTB-VG | 0,05 [m] |

V.4.1. Géométrie et maillage de la barrière

Une barrière réactive virtuelle à base de grains de diatomite et dont les dimensions de 1m d'épaisseur et 5m de hauteur ont été choisies pour être placée entre deux couches de sol de 3m de largeur et 5m de profondeur. La diffusion des deux colorants a été prise en compte de différentes manières : (i) une diffusion superficielle avec une infiltration diagonale vers la nappe souterraine, (ii) une diffusion superficielle avec une infiltration verticale vers la nappe souterraine et (iii) une diffusion horizontale suivant le gradient hydraulique de la nappe souterraine, dans ce dernier cas nous avons supposé que le sous-sol a déjà été contaminé (Figure V-53).

Quant à la résolution de calcul, un maillage extrêmement fin a été utilisé dont le nombre total d'éléments est de 18465 sur une superficie de 35m².

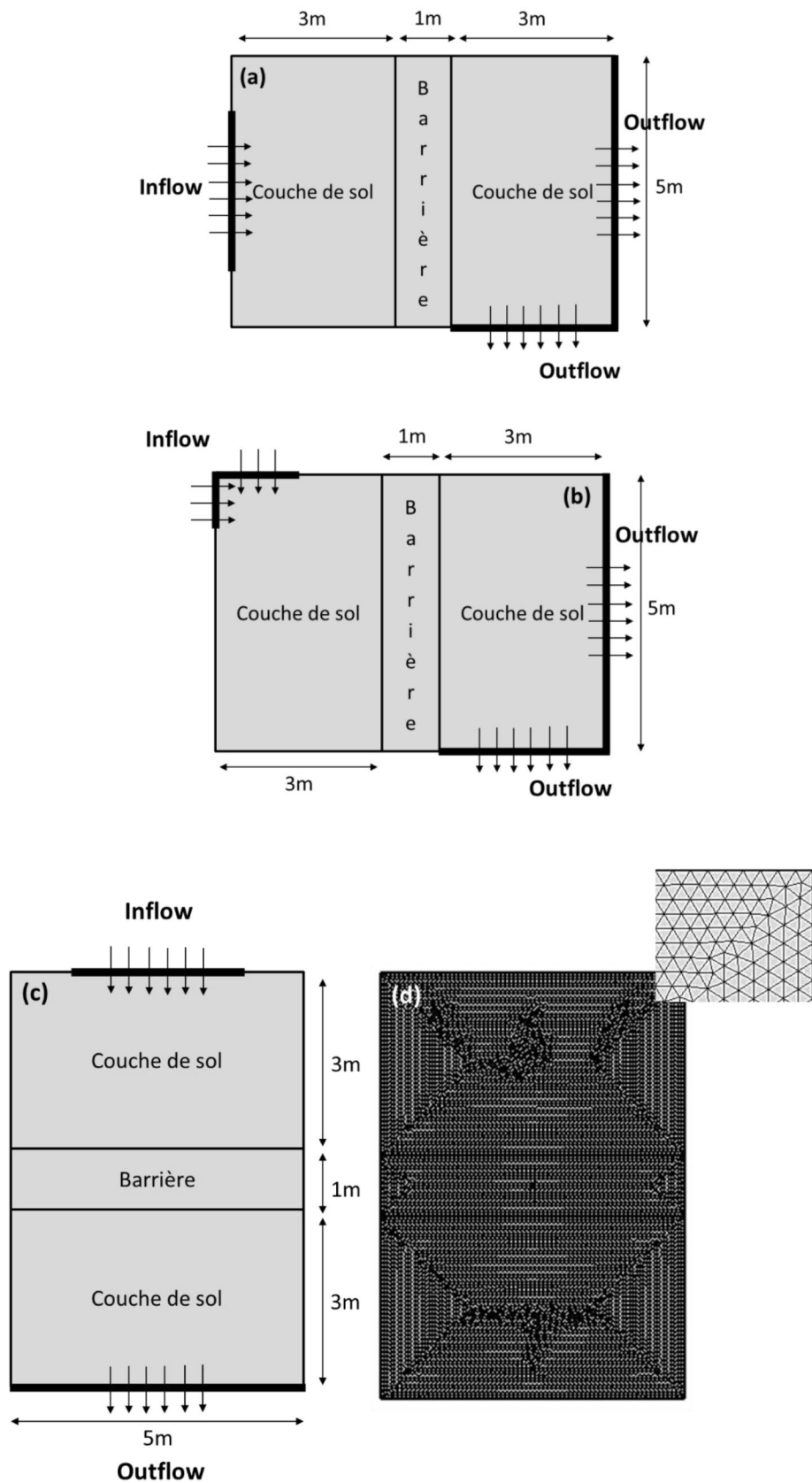


Figure V-53 : Géométrie des différentes configurations de conditions aux limites de la barrière (a) diffusion horizontale, (b) diffusion superficielle, (c) diffusion verticale et (d) le maillage.

V.4.2. Résultats de la modélisation d'une contamination superficielle

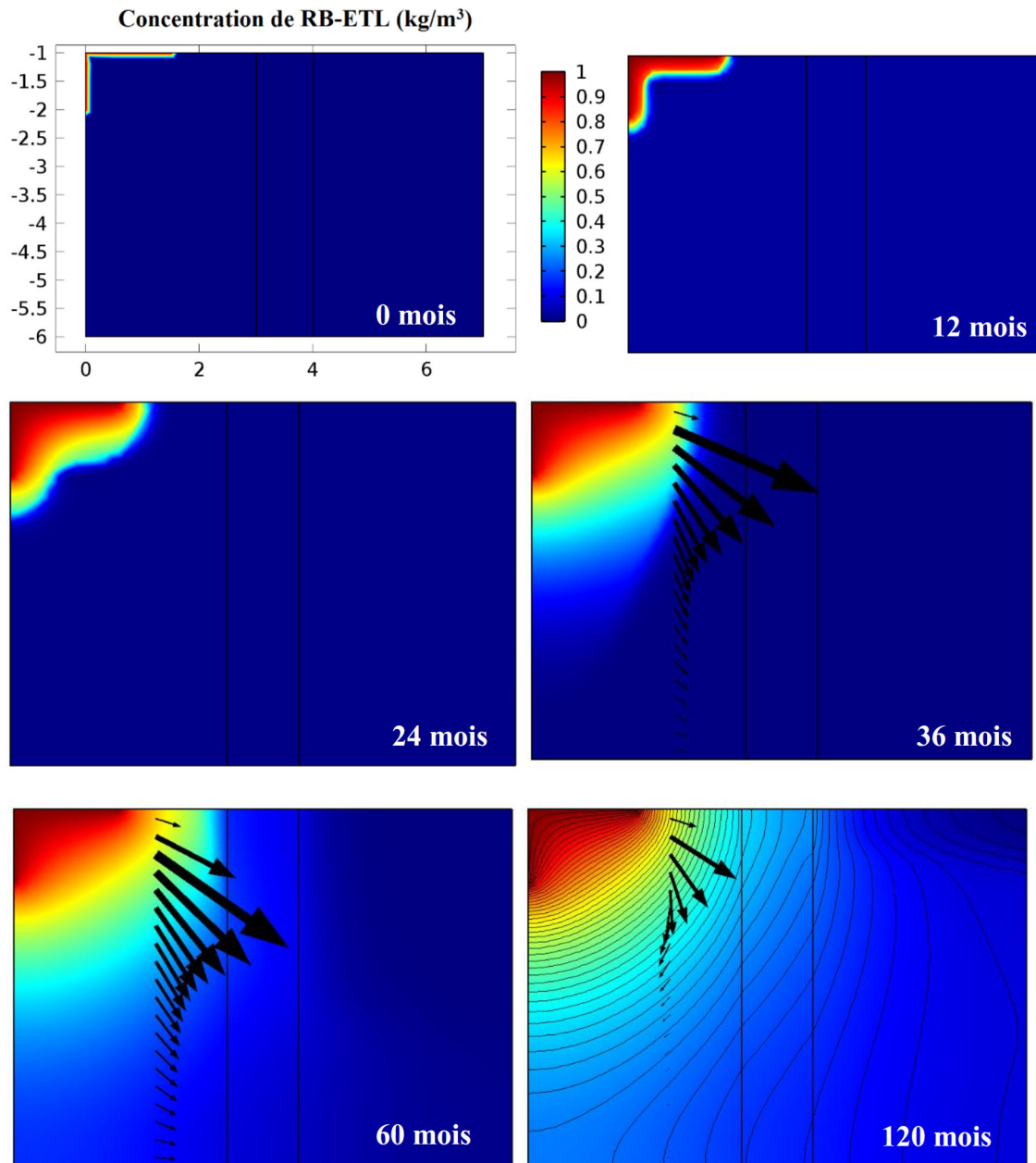


Figure V-54 : Distribution de R-ETL après : 0, 12, 24, 36, 60 et 120 mois.

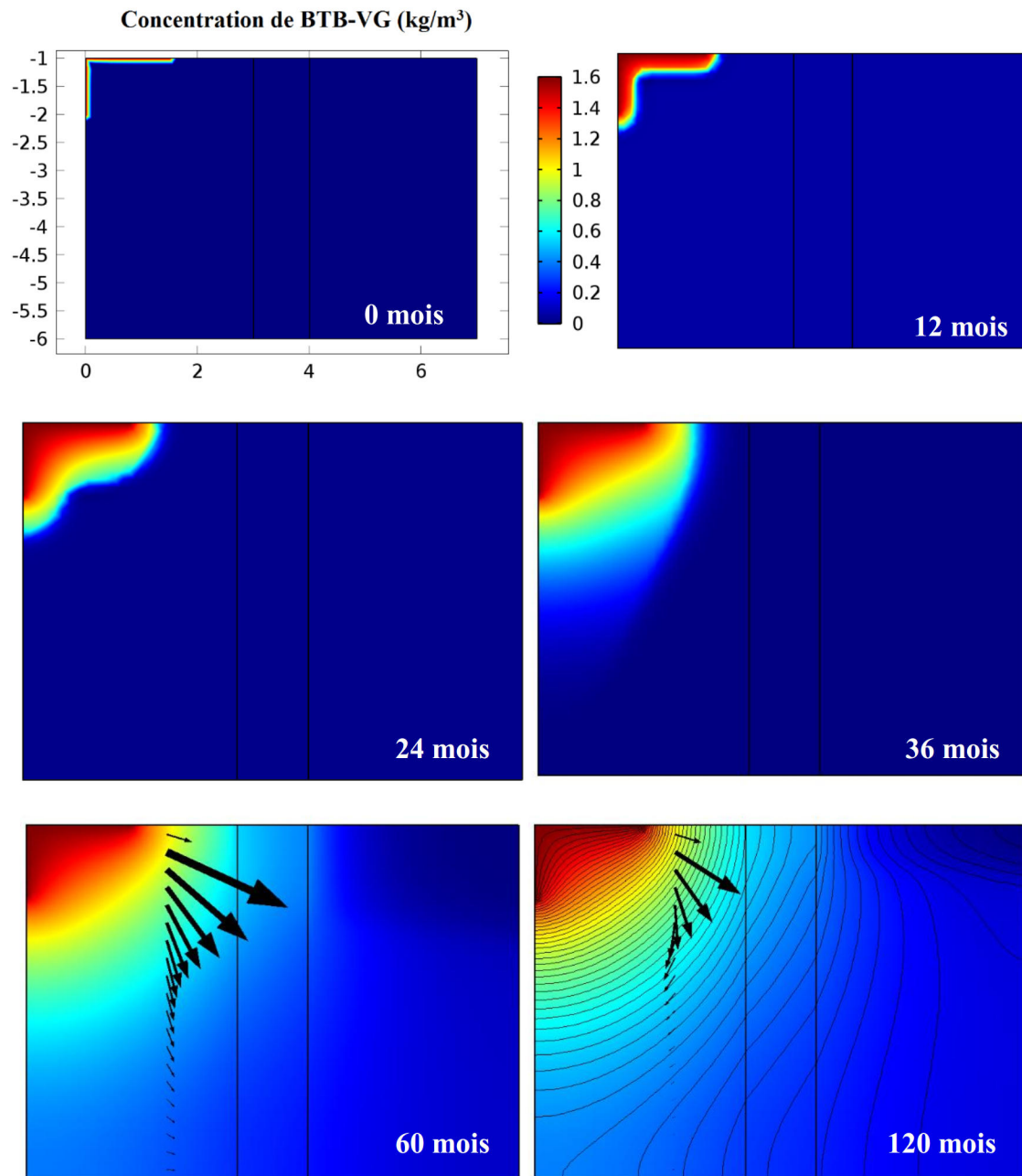


Figure V-55 : Distribution de BTB-VG après : 0, 12, 24, 36, 60 et 120 mois.

V.4.3. Résultats de la modélisation d'une contamination superficielle verticale

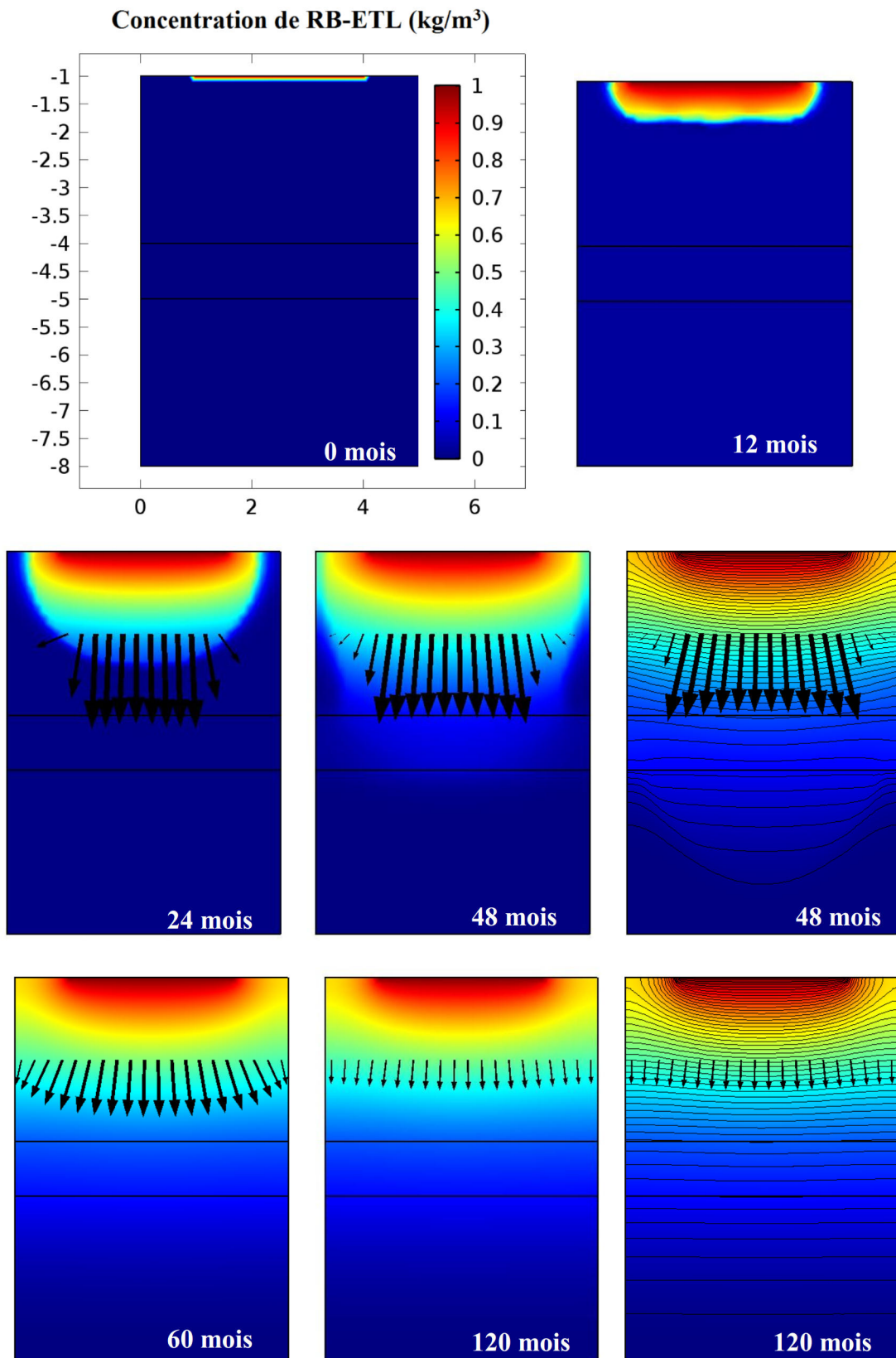


Figure V-56 : Distribution de R-ETL après : 0, 12, 24, 36, 48, 60 et 120 mois.

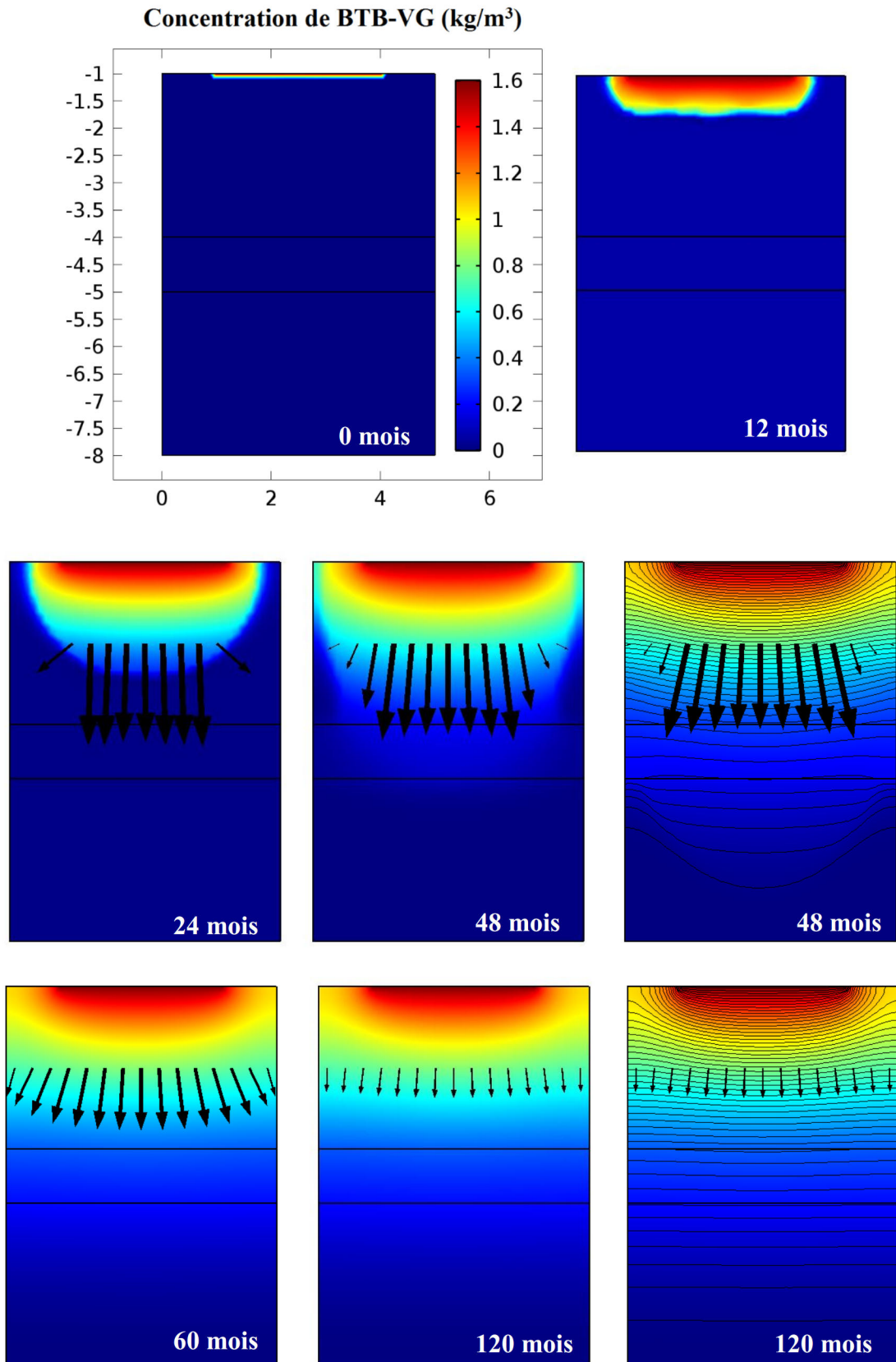


Figure V-57 : Distribution de BTB-VG après : 0, 12, 24, 36, 48, 60 et 120 mois.

V.4.4. Résultats de la modélisation d'une contamination en profondeur

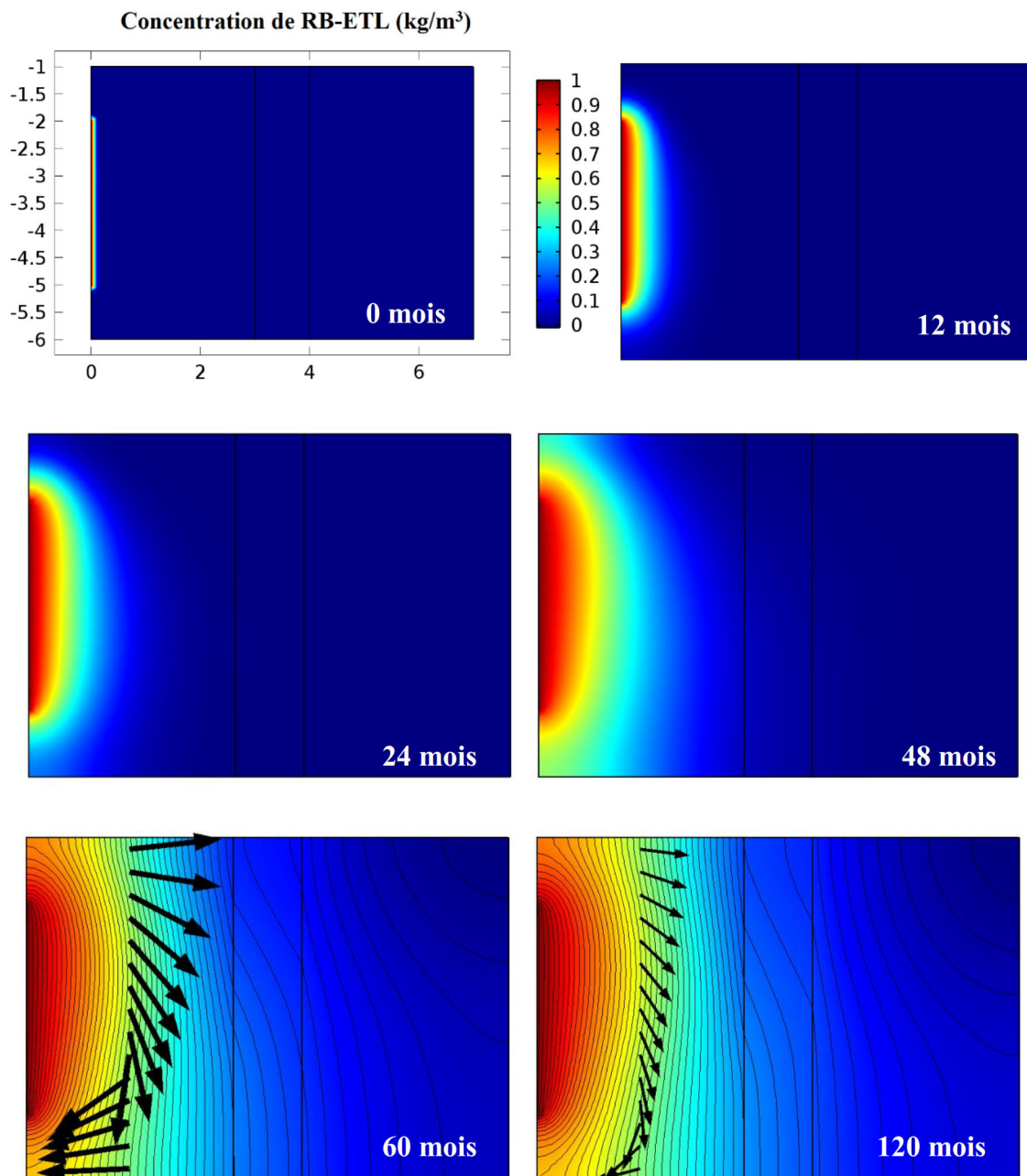


Figure V-58 : Distribution de R-ETL après : 0, 12, 24, 48, 60 et 120 mois.

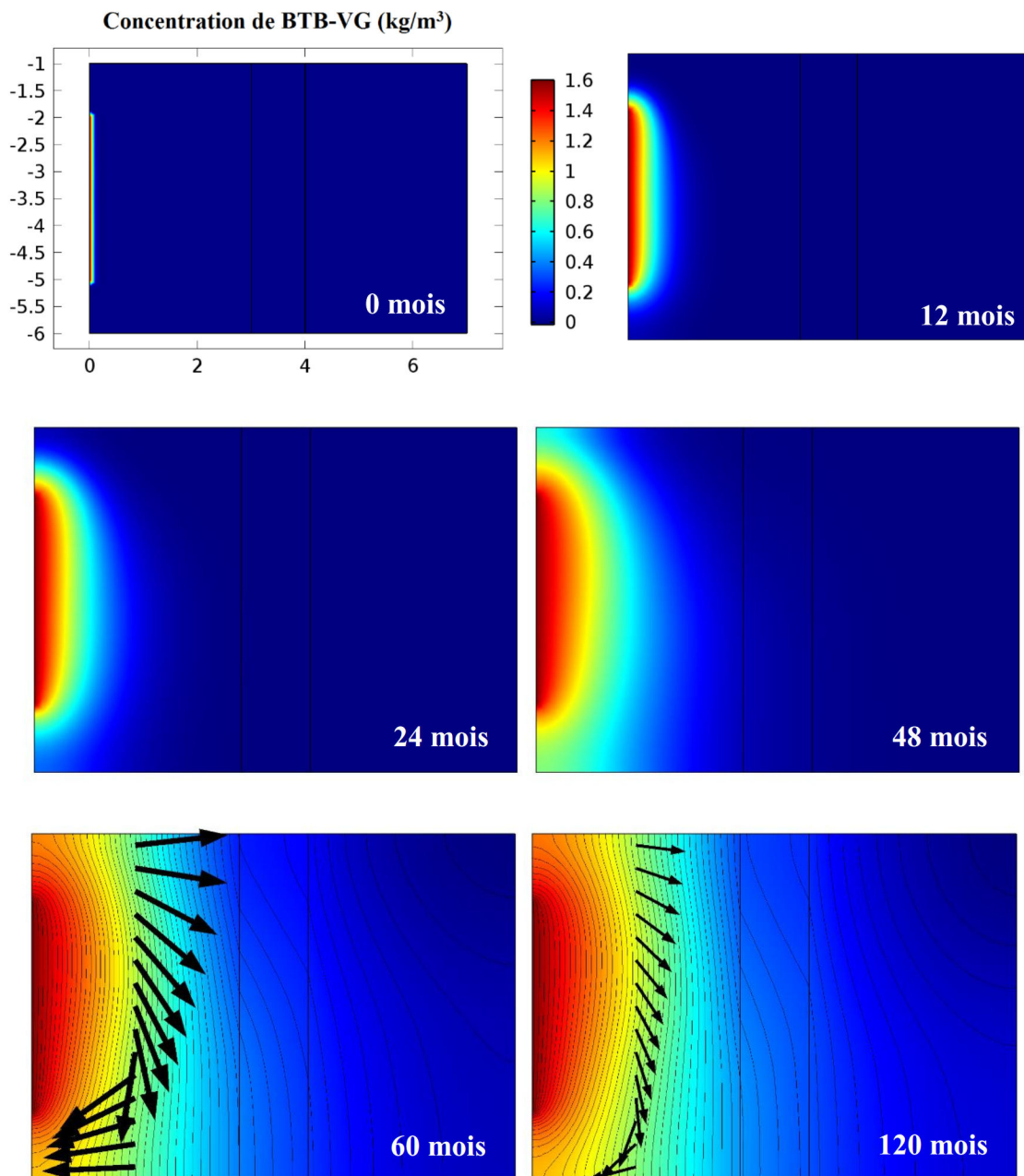


Figure V-59 : Distribution de BTB-VG après : 0, 12, 24, 48, 60 et 120 mois.

Les différentes configurations de la distribution spatio-temporelle des colorants R-ETL et BTB-VG pour une période totale de 10 ans sont regroupées dans les Figures V-54 à V 59 pour les deux colorants.

En général, d'après les résultats, on remarque que les deux polluants diffusent presque de la même manière dans le sol, cela confirme les résultats d'adsorption en mode batch et continu obtenus tout au long de ce travail.

Nous avons constaté, une infiltration très rapide des colorants dans la période entre 0 et 24 mois, pour tout cas testés, cela est probablement due au mouillage du sol insaturé avec le temps ce qui favorise la diffusion. Cela est accompagné, comme indiqué par les flèches, des vitesses de l'écoulement du fluide (la vitesse de Darcy) relativement élevées sous l'eau accumulée (Shankar et al. 2013).

Les niveaux de contamination n'ont traversés la barrière qu'après 60 mois d'infiltration continue, à l'exception de la diffusion verticale qui sont marqués bien avant (après 36 mois), mais avec des taux aux alentours de $0,2 \text{ kg/m}^3$. Dans la période postérieure entre (60 et 120 mois) on note l'intervention efficace de la barrière en ralentissant l'écoulement du fluide entraînant par ce fait la limitation de la migration des polluants vers les couches les plus internes du sol, cela se traduira par une meilleure protection des eaux souterraines.

Les résultats montrent également que la contamination est plutôt bien localisée dans la couche du sol au voisinage de la source de contamination.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ASTM Standards (2002) Standard Specification for Concrete Aggregates. Annu B ASTM Stand 4:11.
- Baral SS, Das N, Ramulu TS, et al (2009) Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column. *J Hazard Mater* 161:1427–1435. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.127
- Chen S, Yue Q, Gao B, et al (2012) Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Bioresour Technol* 113:114–120. doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.110
- Coulson JM, Richardson JF (1960) Chemical engineering plant design. *Chem Eng Sci* 13:93. doi: 10.1016/0009-2509(60)80030-9
- Demarchi CA, Debrassi A, Magro JD, et al (2015) Adsorption of Cr(VI) on crosslinked chitosan-Fe(III) complex in fixed-bed systems. *J Water Process Eng* 7:141–152. doi: 10.1016/j.jwpe.2015.05.003
- Fernandez ME, Nunell GV, Bonelli PR, Cukierman AL (2014) Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crops Prod* 62:437–445. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.09.015
- Fragoulis D, Stamatakis MG, Chaniotakis E, Columbus G (2004) Characterization of lightweight aggregates produced with clayey diatomite rocks originating from Greece. *Mater Charact* 53:307–316. doi: 10.1016/j.matchar.2004.05.004
- Gavaskar AR (1999) Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *J Hazard Mater* 68:41–71. doi: 10.1016/S0304-3894(99)00031-X
- Genuchten MT van (1980) A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci Soc Am J* 2:892–898.
- Gong J, Zhang Y, Jiang Y, et al (2015) Continuous adsorption of Pb(II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Appl Surf Sci* 330:148–157. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.068

- Guimarães D, Leão VA (2014) Batch and fixed-bed assessment of sulphate removal by the weak base ion exchange resin Amberlyst A21. *J Hazard Mater* 280:209–215. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.071
- Han R, Wang Y, Zhao X, et al (2009a) Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination* 245:284–297. doi: 10.1016/j.desal.2008.07.013
- Han R, Zhang J, Han P, et al (2009b) Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chem Eng J* 145:496–504. doi: 10.1016/j.cej.2008.05.003
- Jung KW, Choi BH, Hwang MJ, et al (2016) Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresour Technol* 219:185–195. doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.098
- Lim AP, Aris AZ (2014) Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. *Biochem Eng J* 87:50–61. doi: 10.1016/j.bej.2014.03.019
- Malumba P, Janas S, Deroanne C, et al (2011) Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique. *Biotechnol Agron Soc Environ* 15:315–326.
- Mohamedbaker H, Burkitbaev M (2009) Elaboration and Characterization of Natural Diatomite in Aktyubinsk / Kazakhstan. *Open Mineral J* 3:12–16.
- Obiri-Nyarko F, Grajales-Mesa SJ, Malina G (2014) An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere* 111:243–259. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.03.112
- Samec M (1957) Des études physico-chimiques les plus récentes sur l'amidon. *XXIII*:801–807.
- Shankar A, Singh TN, Banerjee S, et al (2013) Effect of Adsorption on Degradation of the Pesticide Aldicarb in the Soil. *Int Rev Chem Eng* 5:88–101.

- Sharma R, Singh B (2013) Bioresource Technology Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using modified rice straw in a fixed bed column. *Bioresour Technol* 146:519–524. doi: 10.1016/j.biortech.2013.07.146
- Sulaymon AH, Faisal AAH, Khaliefa QM (2015) Cement kiln dust (CKD)-filter sand permeable reactive barrier for the removal of Cu(II) and Zn(II) from simulated acidic groundwater. *J Hazard Mater* 297:160–172. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.04.061
- Tan KL, Hameed BH (2017) Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J Taiwan Inst Chem Eng* 74:25–48. doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.024
- Uddin MT, Islam MA, Mahmud S, Rukanuzzaman M (2009a) Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *J Hazard Mater* 164:53–60. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.131
- Uddin T, Khan MR, Islam A (2009b) Adsorption of methylene blue from aqueous solution by jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) leaf powder : A fixed-bed column study. *J Environ Manage* 90:3443–3450. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.05.030
- User's Guide Comsol Multiphysics Pesticide Transport and Reaction in Soil. 1–24.
- Wahl FM, Grim RE, Graf RB (1961) Phase Transformations in Silica as Examined by Continuous X-ray Diffraction. *Am Mineral* 46:1064–1076.
- Xu X, Gao B, Tan X, et al (2013) Nitrate adsorption by stratified wheat straw resin in lab-scale columns. *Chem Eng J* 226:1–6. doi: 10.1016/j.cej.2013.04.033
- Zhou D, Li Y, Zhang Y, et al (2014) Column test-based optimization of the permeable reactive barrier (PRB) technique for remediating groundwater contaminated by landfill leachates. *J Contam Hydrol* 168:1–16. doi: 10.1016/j.jconhyd.2014.09.003

Conclusion

Le présent travail a permis de mettre en évidence les possibilités de valoriser la diatomite pour la purification des eaux usées industrielle, particulièrement celles chargées en colorants, et la protection des eaux souterraines en plaçant une barrière réactive dans un sol susceptible d'être traversé par ce même type d'eaux usées

Nous avons constaté qu'en général, la surface spécifique et le volume des pores sont les principales caractéristiques affectées par le traitement du matériau brut. Le réseau des pores des matériaux traités reste intact après chauffage. À des températures inférieures à 600°C, les phases minérales restent immuables et la forme du disque des diatomées est identique à l'original des squelettes de ces espèces. Les résultats d'adsorption obtenus en mode batch ont montré d'une manière générale que la diatomite traitée à 600°C présente les meilleures performances par rapport aux autres matériaux. Les capacités maximales d'adsorption ont été obtenues à faible valeur de pH (pH 2) et à une dose d'adsorbant de 4 g.L⁻¹. L'effet du temps de contact, montre un processus d'adsorption rapide avec un temps d'équilibre de 30 min. Les études cinétiques sont bien représentées par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption ont révélé que le modèle BET décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption du colorant R-ETL sur DB, DH300 et DH600, alors que le modèle de Freundlich est plus approprié à l'adsorption de R-ETL sur DH900. Les phénomènes d'adsorption en mono et multicouche du colorant R-ETL sont les principales hypothèses du processus.

Un plan d'expérience a été établi en utilisant la méthode de Taguchi pour le colorant BTB-VG en utilisant les résultats obtenus avec les paramètres optimisés avec le colorant R-ETL. Les résultats obtenus nous permettent de dire que la méthode de Taguchi pourrait être un moyen approprié dans l'optimisation des paramètres d'adsorption pour l'élimination des colorants textiles. En effet, cette méthode a permis de réduire le nombre des essais expérimentaux. Les résultats indiquent également que son utilisation fournit une approche d'optimisation plus rapide. Avec cette méthode, nous avons déduit que les conditions d'adsorption optimales ont été obtenues à A3 (concentration initiale de 500 mg.L⁻¹) B3 (temps de contact de 180 min) et C1 (pH de solution de 2) pour tous les adsorbants utilisés.

L'analyse des variances ANOVA, a révélé que la concentration initiale du colorant et le pH de la solution sont les paramètres les plus significatifs affectants les capacités d'adsorption du colorant BTB-VG, tandis que le temps de contact est le facteur le moins pertinent. La confirmation des résultats des quantités adsorbées prédites par la méthode de Taguchi sont en accord avec celles obtenues expérimentalement, et sont dans les limites de l'intervalle de confiance.

Le deuxième volet a concerné l'utilisation de la diatomite sous la forme de granulés dans une colonne pour l'élimination des colorants R-ETL et BTB-VG en solution aqueuse en mode continu. Plusieurs paramètres sont étudiés dans ce cas, et ils ont montré une grande influence sur le temps de percée, le temps de saturation et les capacités d'adsorption de chaque colorant. Le processus d'adsorption s'est avéré performant à une faible concentration en colorants et un faible débit de l'affluent. L'augmentation de la hauteur du lit a considérablement amélioré les performances de la colonne en ralentissant le temps d'épuisement et en augmentant, par conséquent, l'efficacité de la colonne. Cependant, l'augmentation du débit et de la concentration initiale a joué un effet néfaste en accélérant l'épuisement de la colonne. La modélisation des résultats a révélé que les modèles de Yan et Clark sont les plus adéquats pour prédire avec succès l'adsorption des colorants sur les grains de diatomite. Les paramètres calculés du modèle de Yan peuvent aider à estimer la répartition et la distribution spatio-temporelle des polluants dans la colonne.

La simulation numérique, de la réactivité de la barrière à base des grains de diatomite sur une période de 10 ans, a montré une efficacité prometteuse quant à la rétention des colorants. Cette simulation nous a montré qu'une barrière de 5 m de longueur et 1m d'épaisseur placée entre deux couches de sol de 5m de longueur et de 5m d'épaisseur peut limiter la contamination des sous-sols pendant une durée de 5 années.

En dernier il est important de rappeler qu'il était possible de régénérer le matériau par simple traitement thermique.

Cette thèse, dans son ensemble, ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à la mise au point de matériaux applicables dans le domaine de protection des eaux souterraine et d'innovation des méthodes d'assainissement respectueuses de l'environnement.