

l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux

J. BALITI*
Department physics & university
Moly ISMAIL MEKNES

A. ASNAOUI*
Department physics & university
Moly ISMAIL MEKNES

S. ABOUARNADASSE
Department chimie & university
Moly ISMAIL MEKNES

Résumé—L'argile est un matériau ubiquiste, fait bon marché, ce qui le rend compétitif à d'autres adsorbants tel que le plus connu le charbon actif. Cette étude concerne l'élimination du bleu de méthylène menée sur l'argile naturelle d'origine marocaine de la ville de Taza. L'étude de la structure de cette argile a montré qu'elle est de composition de kaolinite, de smectite et autres éléments tels que la calcite, et le quartz. La décoloration par l'utilisation de cet adsorbant est aux alentours de 70%. Cette adsorption est affectée positivement par l'augmentation de la température, du pH et de la vitesse de l'agitation, au temps qu'elle reste sans variation par traitement chimique par base (NaOH) et par ajout des sels, alors qu'elle diminue avec le traitement thermique et le traitement chimique par l'acide nitrique. Les résultats des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus de cinétique de pseudo second ordre, et que l'isotherme est bien décrit par le modèle de Langmuir.

Mots clés : Adsorption, argile, bleu de méthylène, isotherme.

Abstract—Clay is a ubiquitous material, is inexpensive, which makes it competitive with other adsorbents such as activated carbon better known. This study concerns the removal of methylene blue conducted on natural clay from Morocco in the city of Taza. The study of the structure of this clay has shown that its composition is kaolinite, smectite and other elements such as calcite, and quartz. The discoloration by using this adsorbent is around 70%. This adsorption is positively affected by increased temperature, pH and agitation speed in the time it remains without change by chemical treatment with base (NaOH) and addition of salts, while it decreases with the thermal treatment and chemical treatment by nitric acid. The test results face adsorption models describe the adsorption process as a pseudo second order kinetics, and that the isotherm is well described by the Langmuir model.

Keywords: adsorption, clay, methylene blue, isotherm.

Keywords— Include at least 5 keywords or phrases

I. INTRODUCTION

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Certains colorants lors de leur dégradation produisent des substances cancérigènes et des produits toxiques, affectant la santé des populations. Le cas le plus concret est la population de la commune de Bouhjar en Tunisie habitant à proximité des usines textiles, là où le taux de cancer de la vessie a atteint les 10% de la population ces dernières années.

Dans l'optique de remédier au problème plusieurs procédés de dépollution ont été mis en œuvre, la coagulation-floculation, l'adsorption sur charbon actif, l'électro-floculation, ces techniques s'avèrent très efficaces, mais leur coût élevé a poussé de nombreux chercheurs à tenter d'autres matériaux moins chers, et abondants tels que la sciure du bois, les déchets agricoles et les argiles. De nombreuses recherches ont été effectuées sur les argiles et ont toutes montrées leur efficacité dépolluante envers les colorants.

L'importance accordée à ces matériaux est grâce à leur disponibilité en abondance dans la nature, et leur grande capacité de rétention de différents polluants qui est offerte par leur structure en feuillets qui donne une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption [1,2].

Le but du présent travail est l'étude de processus de la cinétique d'adsorption du colorant le bleu de méthylène à l'intérieur des particules argileuses, en examinant l'effet de la vitesse d'agitation du milieu, de la concentration initiale en colorant et de la granulométrie de la particule sur la cinétique et l'isotherme d'adsorption.

II. MÉTHODOLOGIE DES EXPÉRIENCES D'ADSORPTION :

Dans chaque expérience, le solide est mis au contact d'une solution d'eau distillée dans laquelle le colorant a été dissous.

A. Temps de contact

On a traité des volumes de 100 ml de solutions identiques de concentrations de l'ordre de 12,8mg.l⁻¹ du colorant, le mélange est agité avec une vitesse d'agitation égale à 900 tr.min⁻¹, les échantillons sont collectés à des intervalles du temps bien définis, l'ensemble est filtré avec des filtres spéciales. La concentration résiduelle du colorant a été diluée

pour que la concentration soit dans le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert, puis mesurée par la spectrophotométrie d'absorption.

La quantité Q_t du colorant adsorbée est donnée par la relation suivante [3]:

$$Q_t = (C_0 - C_r) \cdot \frac{V}{m} \quad (18)$$

avec :

Q_t : quantité du colorant par gramme d'adsorbant (mg.g-1) ;

C_0 : concentration initiale du colorant (mg.l-1) ;

C_r : concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l-1) ;

V : volume de la solution (l);

m : masse de l'adsorbant (g).

B. Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

-Influence du pH

On effectue la même procédure, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (1 N) et HCl (1 N), pour les différentes valeurs du pH étudiées (2.5 ; 7 ; 11).

- Concentrations égales à 32 mg.l-1;

- Vitesse d'agitation : 900 tr.min-1 ;

- Température ambiante.

- Influence de la vitesse d'agitation

Les expériences ont été réalisées comme précédemment, on mélange 0,1 g d'adsorbant avec des solutions du colorant (100 ml), en faisant varier la vitesse d'agitation de 200 à 900tr.min-1, dans les mêmes conditions opératoires.

- Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorants (100 ml), de concentrations égales à 32 mg.l-1 et au pH de la solution, placées sur un agitateur chauffant à sable pour garder la température étudiée constante. On ajoute l'adsorbant (0,1 g) et on agite à une vitesse égale à 900tr.min-1. On a étudié l'adsorption aux températures suivantes: 27, 32, 47, et 56 °C.

- Influence de la concentration initiale de la solution

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant à une vitesse égale à 900tr.min-1, 100 ml de solutions de colorant, au pH de la solution, mélangé avec 0,1 g d'argile et à température ambiante. Les concentrations utilisées varient de 6,4 jusqu'à 128 mg.l-1.

- Influence de la quantité initiale d'argile

L'effet de la masse initiale d'argile a été étudié au pH de la solution, à température ambiante, à une vitesse de 900tr.min-1 et à une concentration de 32 mg.l-1. Les masses d'argiles choisies varient entre 0.4 et 1.4 g.l-1.

- Isothermes d'adsorption

On a établi les isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile brute, l'argile purifiée, et l'argile traitée thermiquement.

La réalisation de cette expérience a été faite en agitant avec une vitesse de 900tr.min-1, la masse de 0.1 g de l'adsorbant qui est mise en contact avec différentes concentrations variant de 6,4 jusqu'à 128 mg.l-1 dans un volume de 100 ml de solution du colorant et au pH de la solution et à température ambiante.

C. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption peut fournir plusieurs informations concernant le mécanisme de d'adsorption, et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter :

Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen[4].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (1)$$

Avec: Q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg .g-1), t : le temps de contact (min), K_1 : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min-1). L'intégration de l'équation (1) donne:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en

prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [5].

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de l'équation (3) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (4)$$

Avec k_2 constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), Q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g^{-1}). La quantité d'adsorption à l'équilibre Q_e et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t .

D. Modélisation des isothermes d'adsorption:

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Pour décrire les isothermes d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été mis en équation :

Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [6] est basé sur les hypothèses suivantes :

La formation d'une seule couche d'adsorbant sur la surface de l'adsorbant, l'existence de sites définis d'adsorption, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir s'écrit de la façon suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (6)$$

La linéarisation de cette équation en traçant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ donne une droite de la pente $1/(bQ_m)$, et l'ordonnée à l'origine $1/Q_m$:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (7)$$

Avec :

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (en mg.l^{-1}), Q_m : la capacité maximale d'adsorption (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées) (en mg.g^{-1}), b : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (en l.mg^{-1})

La forme de l'isotherme de Langmuir est indiquée par un terme adimensionnel R_L [2], dit facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, définit par :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (8)$$

Avec C_0 est la concentration du soluté à $t=0$.

Valeur de R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich [7], est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Elle est de la forme suivante :

$$Q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

La linéarisation de l'équation (9), après introduction de la fonction logarithmique donne une droite de la pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine K :

$$\ln(Q_e) = \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) + \ln(K) \quad (10)$$

Où K la capacité de l'adsorbant (l.g-1) et n : facteur d'hétérogénéité, avec $n > 1$.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Analyse par diffraction des rayons X

Argile brute :

Le spectre de rayons X relatif à l'argile brute est donné par la figure 1.

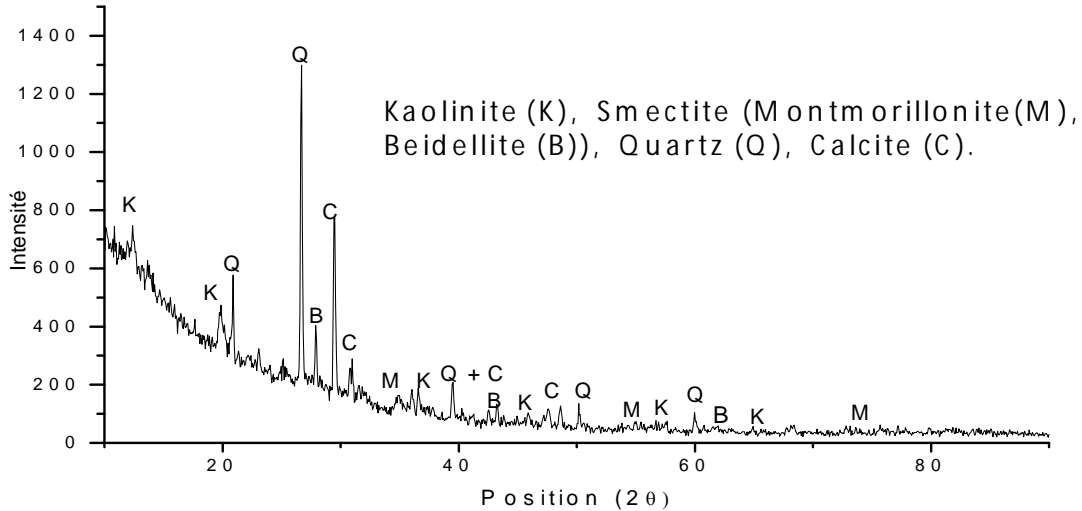


FIG 1. DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X DE L' ARGILE BRUTE

L'analyse de ce diagramme montre la présence du quartz caractérisé par les raies suivantes : ($2\theta=20.88$; 26.68 ; 39.5 ; 50.23 et 60.05 degré) et de carbonates sous forme de calcites situées à (29.48 ; 30.85 ; 39.50 et 47.53 degré). D'autres réflexions de faible intensité qui se manifestent dans le domaine de faible angle de diffraction peuvent être attribués aux minéraux argileux : la kaolinite ($2\theta=64.11$; 59.97 ; 56.85 ; 45.59 ; 37.80 ; 36.04 ; 24.91 ; 23.12 ; 19.90 et 12.36 degré) et la smectite : la montmorillonite ($2\theta=76.12$; 72.71 ; 54.26 ; 35.18 ; 19.29 degré), et la beidellite ($2\theta=61.92$; 41.21 ; 40.25 ; 34.90 ; 28.14). Les pics représentant les minéraux argileux sont trop larges et se présentent sur la partie inclinée de la courbe du spectre, ce qui indique que ces matériaux sont amorphes, et très abondants dans l'échantillon. Cette tendance est citée par [8,9,10].

B. Adsorption du bleu de méthylène par l'argile brute :

Effet du temps de contact sur l'élimination du bleu de méthylène :

La figure 2 représente la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur l'argile brute en fonction du temps, effectuée dans les conditions expérimentales suivantes : vitesse d'agitation $n=900$ tr.min⁻¹, masse de l'argile en suspension $m=0,2$ g.l⁻¹, concentration initiale du bleu de méthylène $C_0=12,8$ mg.l⁻¹, température ambiante $T=25^\circ\text{C}$, et pH de la solution.

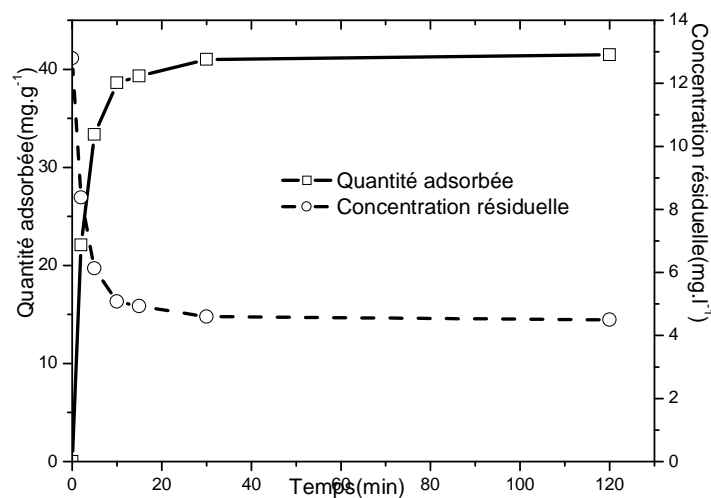


FIG 2. CINÉTIQUE D' ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE SUR L' ARGILE NATURELLE BRUTE

En analysant la courbe de la cinétique on constate que l'équilibre est atteint, brusquement après avoir dépassé l'état transitoire pour les 30 premières minutes. Donc chaque temps qui en est supérieur sera considéré comme temps d'équilibre.

Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur l'argile brute pour le pseudo-premier ordre, de diffusion intraparticulaire et le pseudo-second ordre sont déterminées graphiquement. On a calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des droites obtenues figures 3 et 4.

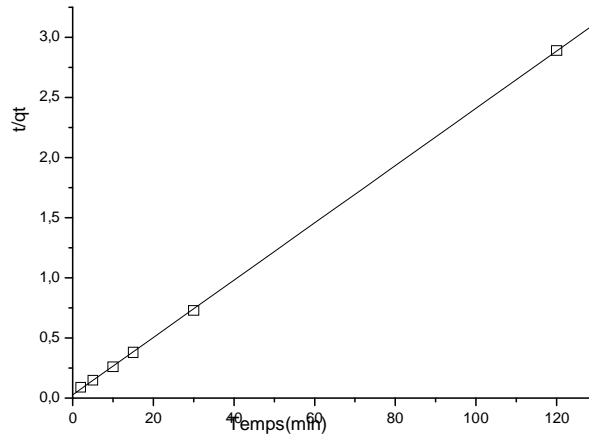


FIG 3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DU 2EME ORDRE D' ADSORPTION DU COLORANT PAR L' ARGILE

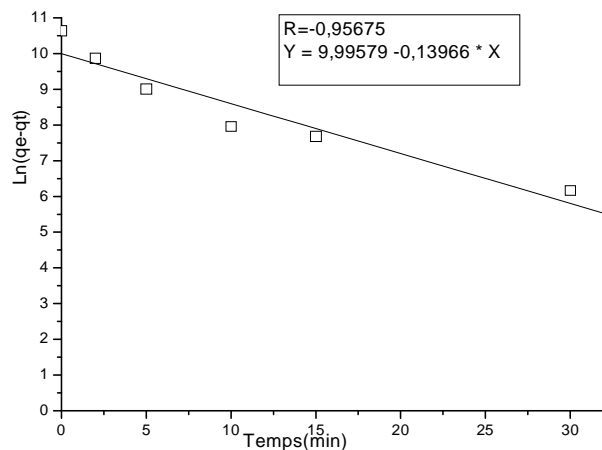


FIG 4. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE DU 1ER ORDRE D' ADSORPTION DU COLORANT PAR L' ARGILE

Le tableau suivant représente les différentes constantes de vitesses et de diffusion, ainsi que les quantités adsorbées calculées pour chaque modèle.

Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Qeexpérimentale (mg.g-1)
k1(mi n-1)	Qecalculée(mg.g-1)	R2(%)	k2(g. mg-1. min-1)	Qecalculée (mg.g-1)	R2	
0.139	21.94	95.6	0.0208	41.96	99.9	41,47

TABEAU 1. LES CONSTANTES DE VITESSES ET DE DIFFUSION POUR DIFFÉRENTS MODÈLES

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau 5, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène par l'argile brute ayant un coefficient de corrélation dépassant 99%, car la valeur calculée par le modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement.

Dans le cas de la diffusion intra-particulaire deux parties sont observée, cela peut être expliqué comme dans le cas de l'argile purifiée, par le fait que la première partie linéaire est liée à l'adsorption dans les micropores et la seconde à l'adsorption sur la surface externe.

Effet de quelques paramètres sur l'adsorption :

Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène :

L'adsorption du bleu de méthylène par l'argile brute a été étudiée pour différents pH, dans les conditions expérimentales suivantes : $C_0=32 \text{ mg.g}^{-1}$, $\text{argile}=1 \text{ g.l}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$, et $t_{\text{eq}}=1\text{h}30'$. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure 5 :

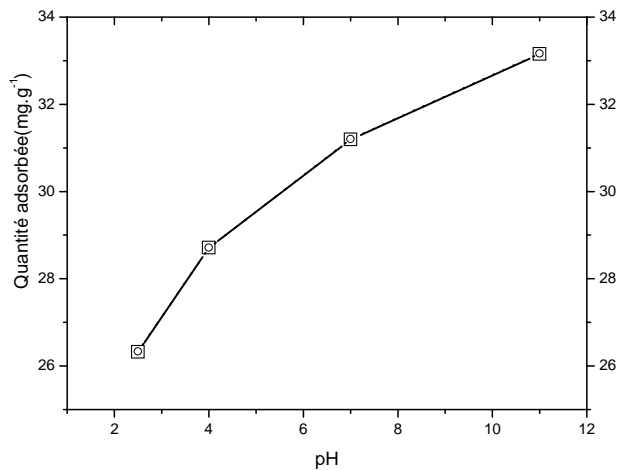


FIG 5. EFFET DU PH SUR L' ADSORPTION DU BLEU DE MÉTHYLÈNE

L'augmentation du pH augmente légèrement la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. En effet les capacités d'adsorption à l'équilibre sont respectivement 26 mg.g^{-1} pour un $\text{pH}=2.5$, et 33 mg.g^{-1} pour un $\text{pH}=11$. L'explication réside dans la nature de charge de surface de l'adsorbant et son interaction avec l'adsorbat.

Effet de la masse sur l'adsorption du bleu de méthylène :

Dans cette étude une solution de $C_0=32 \text{ mg.l}^{-1}$, est agitée à une vitesse de 900 tr.min^{-1} , au pH de la solution, et mise en contact avec différentes masses de l'argile. La figure 44 représente la variation de la quantité adsorbée et la concentration adsorbée en bleu de méthylène en fonction de la masse de l'argile brute en suspension dans la solution du bleu de méthylène.

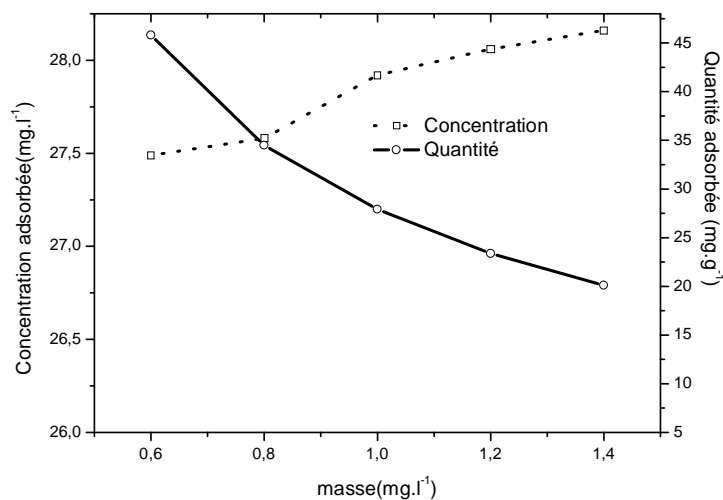


FIG 6. EFFET DE LA MASSE SUR L' ADSORPTION DU BM

On constate comme dans le cas de l'argile purifiée une diminution de la quantité adsorbée avec la masse, au moment où la concentration adsorbée augmente. Ceci comme il est déjà expliqué est due à l'accessibilité des sites d'adsorption et la surface mise en contact.

Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène :

L'adsorption du bleu de méthylène est étudiée en augmentant la température dans les conditions expérimentales suivantes : mArgile=1g.l⁻¹, 900 tr.min⁻¹, Tambiante, et pH de la solution. Les résultats sont illustrés par la figure 7.

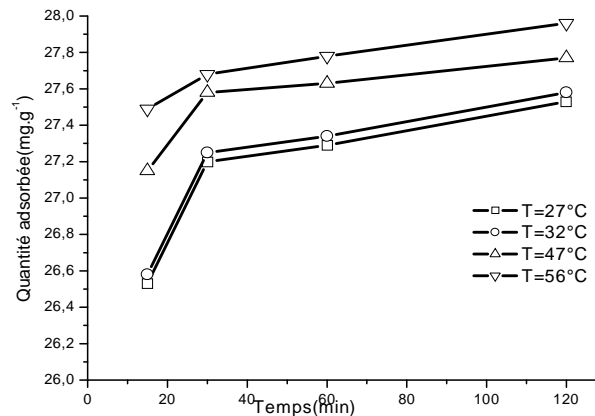


FIG 7. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR L' ADSORPTION DU BM

On constate que l'augmentation de la température de 27 à 56°C induit une augmentation de la capacité d'adsorption. Les résultats expérimentaux obtenus prouvent que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce colorant, indépendamment de leur affinité pour ce support. On peut conclure, qu'il y a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption du colorant et du mélange.

C. Isothermes d'adsorption :

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés sur la figure 8, sous forme de courbe $Q_e=f(C_e)$, dans les conditions suivantes mArgile=1g.l⁻¹, 900 tr.min⁻¹, Tambiante, et pH de la solution.

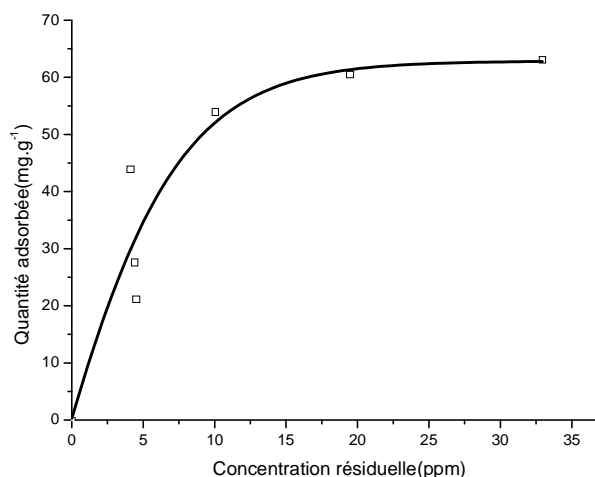


FIG 8. ISOTHERME D' ADSORPTION DU BM PAR L' ARGILE BRUTE

La courbe montre que la quantité adsorbée croît rapidement pour se stabiliser à une quantité maximale de l'adsorption de l'ordre de 56 mg.g⁻¹.

b-Modélisation des isothermes d'adsorption:

Les résultats obtenus par l'utilisation des quatre modèles sont représentés respectivement sur les figures 9, 10 et 11.

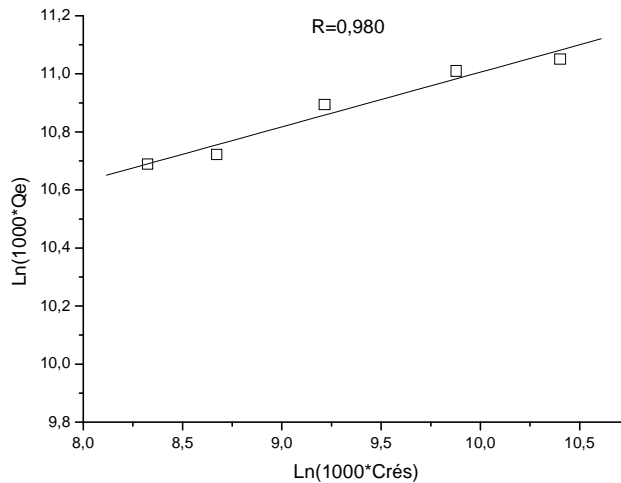


FIG 10 . TRASFORMÉE LINÉAIRE DE FREUNDLICH

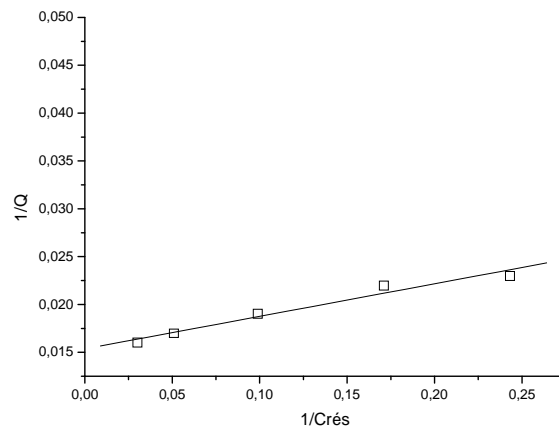


FIGURE 11. TRANSFORMÉE LINÉAIRE DE LANGMUIR

Le tableau 2 représente les valeurs des constantes de Langmuir , Freundlich , calculées par régression linéaire à partir des courbes.

	Langmuir	Freundlich
Qm(mg.g-1)	65.1	18
K ,b ou λ (l.mg-1)	0.451	9.12
n	-	5.29
RL	0.064	-
R2(%)	98.2	98

TABLEAU 2: PARAMÈTRES D'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION DU BM PAR L' ARGILE BRUTE.

Le modèle le plus fiable des quatre modèles est le modèle de Langmuir de fait de son facteur de corrélation qui dépasse 98%, pourcentage de déviation de l'ordre de D = 0,3%, et la quantité maximale d'adsorption de l'argile brute en bleu de méthylène Qm= 65,1mg.g-1, justifié de même par le facteur de séparation RL, qui est compris entre les valeurs limites de validité. De plus, l'exposant β du modèle de Redlich-Peterson (0,70) est plus proche de l'unité que de zéro, ce qui rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich (figure 12)

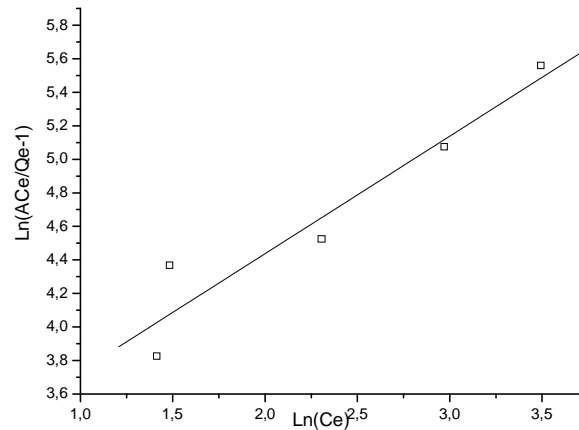


FIG 12. TRANSFORMÉE LINÉAIRE DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DU BM SELON LE MODÈLE DE REDLICH-PETERSON

IV. CONCLUSION

L'objectif essentiel de cette étude est focalisé sur l'adsorption du colorant cationique cas du bleu de méthylène, susceptible d'être dans les eaux teinturières. Dans le cadre de cette étude une caractérisation de l'argile utilisé par diffraction des rayons X.

Cette caractérisation a montré que l'argile naturelle brute de Taza, est de type kaolinite-smectite, contenant une quantité importante de la calcite, et du quartz. L'utilisation de l'argile naturelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux synthétiques a donné des résultats très satisfaisants, cette décoloration est de l'ordre 70%. Les résultats montrent que l'adsorption de cet effluent est influencée par plusieurs facteurs. Etant donné que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la décoloration des eaux contaminées par ce polluant, ce qui est le cas pour le pH et la température.

La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle suit dans tous les cas étudiés le modèle du pseudo-second ordre, au temps que l'isotherme suit le modèle de Langmuir.

REFERENCES

- [1] 1. Gupta V.K., Srivastava K., Dinesh M. Equilibrium uptake, sorption dynamics process optimization and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 2207- 2218.
- [2] 2. El Geundi M.S. Adsorbents for industrial pollution control. *Adsorption Sci & Tech.*, 1977, 15(10), 777- 787.
- [3] V.N, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, 34A (1984) 374.
- [4] Lagergren, K. *Svenska. Vetenskapsad. Handl.* 1898, 24, 1.
- [5] N. Kannan. M.M. Sundaram. Kinetics and mechanism of removal of metylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dyes Pig ments* 2001,51,25.
- [6] I. Langmuir. (1918). -The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 1361–1403
- [7] H. FREUNDLICH, «Colloid and Capillary Chemistry», translated from the 3rd German Edn. by H.S. Hat_ eld, Methuen, London (1926).
- [8] G. Mc Kay, *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants From Wastewaters*, CRC, (1996).
- [9] K. OURRAK, « Etude de l'élimination des polluants minéraux application au traitement d'un rejet industriel chargé en Cr6+et eau souterraine »Thèse de Doctorat, Université Moulay Ismail, (2005).
- [10] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 21 (2008) 449.