

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF 1
UFAS(ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Génie Chimique

Par

M^{me} : MANELLE RADJAI

THEME

**Élimination des colorants de synthèse par
adsorption sur des matériaux mésoporeux.**

Soutenu le : / /2014 devant un Jury composé de :

L. ZEROUAL	Prof à l'université de Ferhat Abbas – Setif 1	Président
M. BOUTAHALA	Prof à l'université de Ferhat Abbas – Setif 1	Rappoteur
H. ZAGHOANE	M.C.A à l'université de Ferhat Abbas – Setif 1	Examineur
F. AMMARI	M.C.A à l'université de Ferhat Abbas – Setif 1	Examineur

Remerciements

*Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage qu'il m'a donné pour mener à bien
et jusqu'au bout ce modeste travail.*

*Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur monsieur le professeur
Mokhtar BOUJAHAL pour son encadrement, sa disponibilité et son aide. J'ai
beaucoup appris. Merci encore.*

*Je tiens à remercier le professeur Larbi ZEROUAL d'accepter d'être président de
jury de ma soutenance*

Mes remerciements vont aussi aux docteurs

F. AMMARI et H. ZAGHOUANE d'avoir accepté de juger ce travail.

*Je remercie mes parents pour leur soutien, leur aide, leur confiance et leur
encouragement.*

Je remercie aussi mon mari qui m'a beaucoup aidé dans ce modeste travail

*Merci à toute Ma famille et belle famille. Merci pour tout ce que vous avez fait pour
moi.*

Merci à tous ceux qui m'ont aidé et m'ont permis d'avancer...

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très cher parents Slimen et Noura qui m'ent soutenu avec leurs encouragement dans tous les domaines de ma vie et qui m'ent mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.

À mon marie pour son aide, encouragements et comprhéension durant la réaalisation de ce travail.

À ma petite fille meriem pour son amour.

À mes chers sœur et mon frère.

À mes beaux parents.

À toute ma famille.

Sommaire

LISTE DES TABEAUX ET FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. HISTORIQUE DES COLORANTS.....	6
I.2. COLORANTS ET PROBLEMATIQUE DE TRAITEMENT.....	6
I.3. ADSORBANTS ET ADSORPTION.....	8
I.3.1. Définition	8
I.3.2. Les paramètres influençant l'adsorption.....	10
I.4. MODELES PRINCIPAUX D'ISOTHERMES D' ADSORPTION.....	11
I.4.1. Isotherme de LANGMUIR.....	11
I.4.2. Isotherme de FREUNDLICH	11
I.4.3. Isotherme linéaire (de NERNST).....	12
I.4.4. Isotherme de Temkin.....	12
I.4.5. Autres modèles mathématiques.....	13
I.5. EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L' ADSORPTION.....	14
I.5.1. Séparation gazeuse.....	14
I.5.2. Séparation liquide.....	14
I.6. LES MATERIAUX ADSORBANT.....	14
I.6.1. Les charbons actifs.....	15
I.6.2. Les zéolites.....	15
I.6.3. Les alumines activées.....	15
I.6.4. Les gels de silice.....	15
I.6.5. Les adsorbants naturels ou bioadsorbants	15
I.7. GENERALITES SUR LA DIATOMITE	16

I.7.1. La silice.....	16
I.7.2. Diatomite ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	16
I.7.3. Production.....	18
I.7.4. Applications	18
I.7.5. Quelques travaux sur la terre de diatomite.....	18

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE II :

Préparation et caractérisation de la diatomite

II.1 PREPARATION DES ADSORBANTS A BASE DE LA DIATOMITE.....	26
II.1.1. Diatomite.....	26
II.1.2. Diatomite calcine.....	26
II.1.3. Diatomite modifiée.....	26
II.1.3.1. Diatomite modifiée par le fer.....	26
II.1.3.2. Diatomite modifiée par le cuivre	27
II.1.3.3. Diatomite modifiée par l'oxyde binaire Fe-Cu.....	27
II.2. METHODE DE CARACTERISATION.....	28
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	28
II.2.1.1. Principe	28
II.2.1.2. Interprétation.....	29
II.2.2. Infrarouge à transforme de Fourier FTIR.....	32
II.2.2.1. Principe.....	32
II.2.2.2. Interprétation.....	32
II.2.3. Méthodes : BET (Brunauer, Emmet et Teller)	34
II.2.3.1. Principe BET.....	34
II.2.3.2. Interprétation.....	35
II.2.4. Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	35
II.2.4.1. Principe.....	35
II.2.4.2. Interprétation.....	36

CHAPITRE III:

ETUDE DE L'ELIMINATION DES COLORANTS (VB ET BM) PAR LES MATERIAUX MINERAUX EN SOLUTION AQUEUSE

III.1. LES MATERIAUX ETUDIES.....	42
III.2. LES COLORANTS ETUDIEE.....	42
III.2.1. Bleu de méthylène.....	42
III.2.2. Vert brillant	43
III.3. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	44
III.3.1. Préparation des solutions des colorants.....	44
III.3.2. Déroulement des expériences.....	45
III.4. ETUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DES DIATOMITES.....	45
III.5. INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR L'ADSORPTION DES COLORANTS	46
III.5.1. Le temps de contact.....	47
III.5.2. Cinétique en fonction de pH	48
III.5.3. L'effet de la masse de l'adsorbant.....	50
III.5.4. L'effet de la température sur l'adsorption	53
III.5.5. L'effet du concentration initiale du colorant.....	55
III.5.6. Calculs des paramètres thermodynamiques	57
III.6. MODELISATION DES RESULTATS DE L'ADSORPTION.....	60
III.6.1. Modélisation de la cinétique	60
III.6.2. L'isotherme d'adsorption	69
<u>CONCLUSION GENERAL</u>	78
ANNEXE I	
ANNEXE II	
ANNEXE III	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : La différente forme de la diatomite.....	54
Figure II.1 : Schéma montre la synthèse du la diatomite modifiée par le fer, le cuivre, et le fer-cuivre.....	27
Figure II.2 : Diagrammes DRX de diatomite brute et diatomite calciné à 1100°C	29
Figure II.3 : Diagrammes DRX de diatomite brute et diatomite modifiée par le fer.....	30
Figure II.4 : Diagrammes DRX de diatomite brute et diatomite modifiée par le cuivre.....	31
Figure II.5 : Diagrammes DRX de diatomite brute et modifiée par l'oxyde binaire.....	31
Figure II.6 : Les spectres infrarouges de la diatomite brute et modifiée.....	32
Figure II.7 : Graphe montrant les points isoélectriques des diatomites (avec l'eau distillé).....	36
Figure II.8 : Graphe montrant les points isoélectriques des diatomites (avec [NaCl] = 0.1 M).....	37
Figure III.1 : Spectres d'absorption en UV-visible de (a) BM et (b) VB.....	44
Figure III.2 : La capacité d'adsorption des différents matériaux (C ₀ =50mg/l, T=25°C, t=5h, pH=7, V=50ml, m=50mg).....	45
Figure III.3 : La cinétique d'adsorption du VB sur diatomite naturelle, calcinée, et modifiés (m =50mg; V=50ml; Vit=200tr/min, T=25°C, pH=7).....	47
Figure III.4 : La cinétique d'adsorption du BM sur diatomite naturelle, calcinée, et modifiés (m =50mg; V=50ml; Vit=200tr/min, T=25°C, pH=7).....	47
Figure III.5 : La cinétique d'adsorption du VB sur Dt-Cu aux différents pH (m =50mg; V=50ml; Vit=200tr/min, T=25°C).....	48
Figure III.6 : La cinétique d'adsorption du VB sur Dt-Fe aux différents pH (m =50mg; V=50ml; Vit=200tr/min, T=25°C).....	49
Figure III.7 : La cinétique d'adsorption du VB sur Dt-Fe/Cu aux différents pH (m =50mg; V=50ml; Vit=200tr/min, T=25°C).....	49
Figure III.8 : L'effet de masse des diatomites modifiées (a: Dt- Cu, b: Dt-Fe, c: Dt-Fe-Cu, pH=7, C=50mg/l, T=25±3°C, VB).....	51
Figure III.9 : L'effet de masse des diatomites modifiées (a: Dt- Cu, b: Dt-Fe, c: Dt-Fe-Cu, pH=7, C=50mg/l, T=25±3°C, BM).....	52
Figure III.10 : L'effet de température (pH=7, C=47.06 mg/l, BM).....	54

Figure III.11 : L'effet de température (pH=7, C=112.97mg/l, VB).....	54
Figure III.12 : Cinétique d'adsorption sur Dt-Cu, en fonction de la concentration initiale du VB ($T^{\circ} = 25 \pm 1^{\circ}\text{C}$, m = 50 mg, V = 50 mL, Vit.ag. = 200 tr/min, pH=7).....	55
Figure III.13 : Cinétique d'adsorption sur Dt-Fe, en fonction de la concentration initiale du VB ($T^{\circ} = 25 \pm 1^{\circ}\text{C}$, m = 50 mg, V = 50 mL, Vit.ag. = 200 tr/min, pH=7).....	56
Figure III.14 : Cinétique d'adsorption sur Dt-Fe/Cu, en fonction de la concentration initiale du VB ($T^{\circ} = 25 \pm 1^{\circ}\text{C}$, m = 50 mg, V = 50 mL, Vit.ag. = 200 tr/min, pH=7).....	56
Figure III.15 : Représentation de l'équation de Van't Hoff.....	58
Figure III.16 : Représentation de pseudo premier ordre non linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).....	61
Figure III.17.a : Représentation de modèle pseudo-second ordre non linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).....	62
Figure III.17.b : Représentation de modèle pseudo-second ordre linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).....	62
Figure III.18 : Représentation de modèle d'ELOVICH non linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).....	63
Figure III.19 : Représentation de modèle de diffusion intraparticule pour le VB.....	65
Figure III.20 : Représentation de modèle de diffusion intraparticule pour le BM.....	66
Figure III.21.a : Graphes montrant les isothermes d'adsorption du BM sur les diatomites modifiées (t=3h; T=25°C; m=50mg; V=50ml; pH=7).....	69
Figure III.21.b : Graphes montrant les isothermes d'adsorption du VB sur les diatomites modifiées (t=3h; T=25°C; m=50mg; V=50ml; pH=7).....	70
Figure III.22 : Graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de VB et BM sur Dt-Cu.....	72
Figure III.23 : Graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de VB et BM sur Dt-Fe.....	72
Figure III.24 : Graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de VB et BM sur Dt-Fe/Cu.....	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	9
Tableau I.2 : Influence du pH et de la surface spécifique sur la capacité d'adsorption...	10
Tableau I.3 : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs.....	13
Tableau I.4 : Répartition des pores d'un adsorbant.....	14
Tableau I.5 : Principales propriétés texturales des adsorbants.....	16
Tableau I.6 : composition chimique de la diatomite de différentes sources.....	17
Tableau II.1 : surfaces spécifiques obtenus par la méthode BET.....	35
Tableau II.2 : Surface spécifique de quelques autres travaux sur la terre de diatomées..	35
Tableau II.3 : les PCZs des différents matériaux.....	37
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du vert Brillant.....	43
Tableau III.2 : Les différents paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du BM sur les diatomites modifiées.....	59
Tableau III.3 : Résultats des modèles de PPO, PSO et d'ELOVICH linéaire et non linéaire des cinétiques d'adsorption du VB sur les diatomites.....	67
Tableau III.4 : Résultats des modèles de PPO, PSO et d'ELOVICH linéaire et non linéaire des cinétiques d'adsorption du BM sur les diatomites.....	68
Tableau III.5 : comparaisons des capacités d'absorption des VB et BM avec différents autres adsorbants.....	71
Tableau III.6 : Comparaison, avec la littérature, de l'adsorption du VB et BM sur la diatomite d'autres travaux.....	71
Tableau III.7 : Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de VB sur Dt-Cu, Dt-Fe, et Dt-Fu/Cu.....	73
Tableau III.8 : Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de BM sur Dt-Cu, Dt-Fe, et Dt-Fu/Cu.....	74

INTRODUCTION GENERALE

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité. Aucun aspect de notre vie moderne n'y échappe: la fabrication des produits de consommation, l'agriculture, l'enfouissement des déchets et même les sports de loisir tels que le nautisme (et particulièrement les motos marines) ont des impacts négatifs importants sur l'eau, l'environnement et notre prospérité.

Des milliers de produits chimiques différents sont utilisés dans la fabrication des biens de consommation courants. Bien souvent, ces produits chimiques se retrouvent dans l'eau, puis rejetés dans l'environnement après que les eaux aient été traitées. C'est le cas de plusieurs usines manufacturières, métallurgiques, de fabrication de pâtes et papiers et notamment l'industrie du textile, reconnue polluante, à cause de ses rejets constitués de molécules organiques biorécalcitrantes [1] qui ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution

Les colorants synthétiques sont une des principales sources de pollution dans l'eau. En général, une concentration en colorant inférieure à 1ppm est visible dans les eaux de surface [2]. Les colorants présents dans les eaux usées constituent une pollution visuelle et chimique qui doit être traitée avant le rejet dans le milieu récepteur. Les eaux de rejet colorées possèdent une faible biodégradabilité rendant ainsi les traitements biologiques, même chimique [3], difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [1], influe sur la nature de l'eau, empêche la pénétration de la lumière du soleil et réduit l'activité photosynthétique. Malgré ça les colorants synthétiques sont de plus en plus utilisés en raison de leur facilité d'emploi et au faible coût de la synthèse ainsi que de leur haute stabilité à la lumière, à la température, au détergent et à l'attaque microbienne ce qui peut conduire à la décharge des effluents fortement pollués [4].

Notre société de consommation s'est bien souvent développée au détriment de la qualité de l'eau. Or, une eau contaminée peut avoir des impacts négatifs importants sur la nature; donc un traitement attentif est requis.

Un domaine de recherche d'intérêt prioritaire est celui lié à l'élimination des colorants synthétiques de l'eau. Différentes techniques, y compris la coagulation [5,6], la floculation [7], la dégradation photocatalytique [8], la filtration membranaire [9], la décomposition microbiologique [10], l'oxydation électrochimique [11], l'osmose inverse [12,13] et l'oxydation avancée [14,15] sont les méthodes les plus couramment utilisées pour la purification des effluents. Ces techniques sont ou bien onéreuses ou bien inefficaces[16].

L'adsorption a fait l'objet de nombreuses études [17-21] et reste très prometteuse due à sa capacité d'élimination des polluants organiques et inorganiques[22], à la facilité d'emploi, la disponibilité, la rentabilité, et au faible coût comparée à d'autres méthodes de traitement.

Différents adsorbants, tels que les charbons actifs, les zéolithes, la bentonite, la kaolinite, les nanotubes de l'halloysite et les nanotubes de carbone ont été étudiés [23] par différents auteurs. Bien que le charbon actif est un adsorbant efficace dans le traitement des eaux usées chargées de colorant, le coût élevé et exigeant de préparation et de régénération du matériau le rend néfaste pour les applications commerciales, notamment pour les pays en voie de développement [19].

Par conséquent, de nombreux scientifiques sont portés sur des adsorbants peu coûteux, couramment disponibles, efficaces et faciles à obtenir comme des alternatives au charbon actif. La plupart des travaux de recherche récents apprécie les propriétés des différents adsorbants à faible coût ayant des applications éventuelles.

Parmi les matériaux naturels, les argiles occupent une position prééminente d'être disponible en abondance et d'avoir de bonnes propriétés de sorption. Il existe différents types d'argiles. Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite, la kaolinite, la diatomite[24] et la terre à foulon comme adsorbants non seulement pour séparer les molécules inorganiques, mais aussi organiques, ceci est démontré par plusieurs chercheurs [22].

La diatomite est considérée comme un minéral d'origine organique [25], une roche biogénique à grains fins, qui se compose essentiellement de la silice amorphe ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) dérivée de frustules opalescentes de diatomées [23]. elle se compose d'une grande variété de formes, et caractérisée par une porosité élevée jusqu'à 80% et

de faible densité. La surface de cette argile contient des groupes silanol qui se propagent sur la matrice siliceuse [25]. Ces groupes sont des groupes actifs qui tend à réagir avec de nombreux composés organiques polaires et divers groupes fonctionnels. La diatomite a montré son efficacité pour l'élimination des métaux lourds [26], des colorants réactives [27] et des colorants basiques [25] dans les eaux usées.

L'objectif de cette recherche était de modifier la surface de la diatomite par calcination et par incorporation des oxydes de fer et de cuivre, pour améliorer les capacités d'adsorption et évaluer le potentiel d'adsorption à éliminer deux colorants basiques ; le bleu de méthylène et le vert brillant.

Ce travail est présenté sous forme de deux parties principales l'une théorique et l'autre expérimentale.

La partie théorique traite des généralités sur la pollution les types de colorants, les différentes techniques de traitement et les matériaux argileux.

La partie expérimentale est divisée en deux chapitres, le premier présente la synthèse des adsorbants à base de diatomite et leurs caractérisation, le chapitre deux présente l'application des adsorbants dans l'élimination de deux colorants à savoir le bleu de méthylène et le vert brillant. Et nous terminons cette partie par une conclusion générale.

REFERENCE

- [1] N. Yeddou Mezenner, Z. Bensaadi, H. LAGHA, A. BENSMAILI, Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorécalcitrants en milieu aqueux. Larhyss Journal 2012; 7-16.
- [2] B. Noroozi, G.A. Sorial, H. Bahrani, M. Arami, Equilibrium and Kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent silkworm pupa. J. Hazard. Mater 2007; B139: 167-174.
- [3] S. Dai, W. Song, T. Li and Y. Zhuang, Study on Azo Dyes Structure Biodegradability Relationships, Advance Environ. Sci.1996; 4: 1-9.
- [4] S.R. Couto, Dye removal by immobilised fungi, Biotechnol Adv 2009; 27:227–35.
- [5] S. Venkata Mohan, P. Sailaja, M. Srimurali, J. Karthikeyan, Color removal of monoazoacid dye from aqueous solution by adsorption and chemical coagulation, Environ Eng Pol 1999;1:149–54.
- [6] M. Al-Shannag, Z. Al-Qodah, K.Bani-Melhem, M.R.Qtaishat, M. Alkasrawi, Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance, chemical engineering journal 2015; 260: 749-56.
- [7] Khalighi Sheshdeh R, Khosravi Nikou MR, Badii Kh, Mohammadzadeh SAT Evaluation of adsorption kinetics and equilibrium for the removal of benzene by modified diatomite. Chem Eng Technol 2013;36:1713–20.
- [8] Chun H, Yizhong W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. Chemosphere 1999;39:2107–15
- [9] J. Wu, M. A. Eiteman, S. E. Law, Evaluation of membrane filtration and ozonation processes for the treatment of reactive dye wastewater. J Environ Eng 1998;124:272–7.
- [10] C. L. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes Pigments 2003; 58:179–96.
- [11] A.G. Vlyssides, M. Loizidou, P.K. Karlis, A.A. Zorpas, D. Papaioannou, Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode. J Hazard Mater 1999;70:41–52
- [12] M. Turek, P. Dydo, J. Trojanowska, A. Campen, Adsorption/co-precipitation-reverse osmosis system for boron removal, Desalination 2007; 205: 192–199.
- [13] N. Al-Bastaki, Removal of methyl orange dye and Na₂SO₄ salt from synthetic waste water using reverse osmosis, Chemical Engineering and Processing 2004; 43: 1561–1567.
- [14] M. Sillanpää, A. Matilainen, Chapter 6 – NOM Removal by Advanced Oxidation Processes, Natural Organic Matter in Water 2015; 159-211.

- [15] Enjarlis, Application of Coagulation-advanced Oxidation Process by O₃/GAC in the Fan Belt Wastewater Treatment, APCBEE Procedia 2014; 9: 145-150.
- [16] C. L. Pearce, J. R. Lloyd, J. T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments* 2003;58:179–96.
- [17] S. D. Khattri, M. K. Singh, Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water Air Soil Pollut* 2000;120:283–94.
- [18] Y. E. Benkli, M.F. Can, M. Turan, M.S. Çelik, Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors. *Water Res* 2005;39:487–93.
- [19] R. A. Shawabkeh, M.F. Tutunji, Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl Clay Sci* 2003;24:111–20.
- [20] R. Gong, Y. Ding, M. Li, Yang C, Liu H, Sun Y. Utilization of powdered peanut hull as biosorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Dyes Pigments* 2005;64:187–92.
- [21] Y. Fu, T. Viraraghavan, Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Adv Environ Res* 2002;7:239–47.
- [22] Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 2014; 209: 172–184.
- [23] Zhang Jian, Ping Qingwei, Niu Meihong, Shi Haiqiang, Li Na, Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide, *Applied Clay Science* 2013; 83–84: 12–16.
- [24] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management* 2009; 90: 2313–2342.
- [25] M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouthi, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite, *Water Research* 2005; 39: 922–932.
- [26] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, M.F. Tutunji, Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite, *Water Res* 2001; 35 (15): 3724–3728.
- [27] M.A. Al-Ghouthi, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad, The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Environ. Manage* 2003; 69 (3): 229–238.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre a pour objectif de définir le cadre de ce travail et d'apporter les connaissances nécessaires à sa compréhension.

I.1. HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle [1]. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [2].

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation des produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour [2].

I.2. COLORANTS ET PROBLEMATIQUE DE TRAITEMENT

Les effluents de l'industrie de teinture constitue l'un des problématiques des eaux usées à traiter, non seulement pour leur demande biologique et chimique en oxygène élevée, les matières en suspension et la teneur en composés toxiques mais aussi pour la couleur, qui est le premier contaminant à être reconnu par l'œil humain. Les colorants peuvent affecter de façon significative l'activité photosynthétique de la vie aquatique en raison de la diminution de pénétration de la lumière, et peuvent également être toxiques pour certaines espèces aquatiques

en raison de la présence d'hydrocarbures aromatiques, des métaux, des chlorures, etc., Dans leur structure chimique [3] [4].

a. Classification

Généralement, les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire aromatique complexe ce qui les rend plus stable et plus difficiles à biodégrader. Les colorants sont classés, selon la nature chimique, comme suit: anionique (colorants direct, acides et réactifs); cationique (tous les colorants basiques); non-ionique (colorants dispersés) [3]. On peut trouver également d'autres classifications selon la structure et l'application.

b. Propriétés et toxicité

Les chromophores des colorants anioniques et non ioniques sont principalement des groupes de types azoïques ou anthraquinone. Le clivage réducteur des liaisons azoïques est responsable de la formation d'amines toxiques dans l'effluent [5].

Teintures à base d'anthraquinone sont plus résistantes à la dégradation en raison de leurs structures aromatiques fusionnées, par conséquent la couleur reste pour un temps plus long ce qui affecte la propreté de l'environnement.

Les colorants réactifs sont typiquement à base de chromophores azo-combinés avec différents types de groupes réactifs, par exemple, sulfone de vinyle, les chlorotriazine, chloropyrimidine, fluoro trichloropyrimidine. Ils se distinguent à toutes autres classes de colorants par le fait qu'ils se lient aux fibres de textiles, telles que le coton à travers de liaisons covalentes. Ils sont largement utilisés dans l'industrie textile grâce à leurs caractères favorables de couleurs vives, la résistance à l'eau et les techniques d'application simple ayant une faible consommation énergétique.

L'hydro-solubilité des Colorants réactifs et acides consiste un grand problème de traitement, en raison qu'ils tendent à passer les systèmes de traitement conventionnels non affectés. Donc leur suppression des eaux usées est également très importante [3].

Les colorants basiques ont une forte brillance et intensité et sont très visibles, même à une très faible concentration [6] [7].

Les colorants à complexe métallique sont principalement à base de chrome, qui est cancérigène [8]. Les colorants dispersés ne s'ionisent pas dans les milieux aqueux et certains d'entre eux sont avérés à avoir une tendance à la bioaccumulation [9].

Comme on a mentionné précédemment, en raison de leurs effets toxiques, leur stabilité chimique et faible biodégradabilité, les colorants ont suscité beaucoup de soucis quant à leur utilisation. Il est connu qu'ils causent la mutagenèse, les fractures chromosomiques, la cancérogenèse et la toxicité des voies respiratoires [10]. Souhaitant donc, de mettre l'accent sur les méthodes et technologies spécifiques de traitement des eaux usées.

c. Actions curatives: méthodes de traitements

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés [11]. Alors, chacun de ces procédés ont des limitations inhérentes. Ces techniques peuvent être divisées en trois catégories: physique, chimique et biologique [12]. Toutes ces méthodes ont leurs propres avantages et inconvénients.

Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

I.3. ADSORBANTS ET ADSORPTION:

En 1881, Kayser introduit la notion d'adsorption pour rendre compte de la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur masse [13] [14].

I.3.1. Définition

Plusieurs définitions ont été données par divers auteurs, parmi celles-ci : l'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [15]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [16]. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces

non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [17].

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. Le tableau I.2 suivant regroupe quelques critères de distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau I.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique [18].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal /mol environ	10 Kcal /mol environ
Liaisons	Physiques : Wan der Waals	Chimiques
Cinétique	Rapide, réversible	Lent, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (I.1)$$

Avec q la capacité d'adsorption (mg/g), C_0 La concentration initiale de l'adsorbant (mg/l), C_e la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l), V le volume de la solution (l) et m la masse de l'adsorbant (g).

Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ads}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t)^n \quad (I.2)$$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption au temps t .

n : Ordre de la réaction.

k : Constante de vitesse.

L'adsorption est donc un processus exothermique avec dégagement de chaleur. Cela peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les énergies mises en jeu dépendent du type d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [19].

I.3.2. Les paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé. Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit :

✓ La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Elle peut influencer la capacité d'adsorption en la diminuant ou bien en l'augmentant selon le traitement ou la modification de la surface (Tableau I.2).

Tableau I.2 : Influence du pH et de la surface spécifique sur la capacité d'adsorption.

	brute ($S_{BET} = 24.8m^2/g$)	modifiée ($S_{BET} = 211.1m^2/g$)	littérature
capacité d'adsorption $q_0(mg/g)$		pH = 4	Adsorption du phosphore sur la diatomite brute et modifiée par l'oxyde de fer [20].
	10.2	37.3	
		pH = 8.5	
	1.7	13.6	

✓ La nature physico-chimique de la surface: la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbant/adsorbé [21].

✓ La taille et la forme des particules: des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant et augmentent la surface de contact avec le polluant [22].

✓ Pour une adsorption efficace, l'adsorbant doit comporter un volume poreux important avec une taille de pores légèrement plus grande que celle de l'espèce à piéger. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins [23] [24], On observera donc un effet de tamis moléculaire pour lequel généralement l'adsorption d'une espèce se fera dans une cavité d'une taille supérieure, avec un facteur de l'ordre de 1.3-1.8 par rapport à la taille de l'espèce à piéger. Ainsi les petits ions et/ou molécules, comme les phénols, ont accès aux micropores, la matière organique naturelle aux mésopores et les bactéries aux macropores. De multiples travaux ont également démontré qu'il ne faut en aucun cas négliger le rôle joué par les propriétés chimiques de surface du matériau dans les phénomènes d'adsorption [25].

- ✓ La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.
- ✓ Les caractéristiques de l'adsorbat et du milieu aqueux conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa concentration initiale [26] [27].
- ✓ La température et le pH (Tableau I.2) de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes [28], sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption.

I.4. MODELES PRINCIPAUX D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

I.4.1. Isotherme de LANGMUIR

A une température constante, la quantité adsorbée q_{ads} est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \frac{kC_e}{1+kC_e} \quad (I.3)$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [29] :

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (I.4)$$

La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire.

I.4.2. Isotherme de FREUNDLICH

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre

qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [17] :

$$q_{ads} = k_f C_e^{1/n_f} \quad (I.5)$$

K_f et n_f : constantes de FREUNDLICH caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [30] :

$$\ln(q_{ads}) = \ln k_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (I.6)$$

En traçant $\ln q_{ads}$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_f$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

I.4.3. Isotherme linéaire (de NERNST)

Dans le cas d'un équilibre existant entre la concentration d'un soluté dans l'eau et la concentration en soluté adsorbé sur les particules solides, l'isotherme d'adsorption de la concentration de soluté fixé sur les particules (q_{ads}) est une fonction linéaire de la concentration en soluté présent dans l'eau (C_e). Cette isotherme est décrite par la relation suivante :

$$q_{ads} = K \cdot C_e \quad (I.7)$$

K présente le coefficient de partage entre la concentration adsorbée sur les particules et celle restée en solution [31].

I.4.4. Isotherme de Temkin

Il donne la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder à cette variation d'énergie (ΔQ), c'est l'équation de Temkin, (1941) formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par, Zarrouki, (1990).

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement θ ($\theta = q_e/q_m$). Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet se superpose à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface. On a :

$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_{Tem}) \quad (I.8)$$

En traçant $\frac{q_e}{q_m} = f(\ln Ce)$, la pente conduit à $\frac{RT}{\Delta Q}$ et l'ordonnée à l'origine à $\left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_{Tem})$ [32].

I.4.5. Autres modèles mathématiques

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat. Les principaux sont répertoriés dans le tableau I.3. La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins 3 paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges [33].

Tableau I.3 : Autres modèles mathématiques d'isothermes de produits purs [34] [35].

Nom du modèle	Equation	Description
Brunauer-Emmet-Teller	$q = \frac{q_m \cdot k_1 \cdot C}{(1 - k_2 \cdot C) \cdot (1 + (k_1 - k_2) \cdot C)}$	Adsorption multicouche sur surface homogène (interactions adsorbant-adsorbat et entre les molécules adsorbées)
Langmuir-Freundlich (Sips)	$q = q_{max} \cdot \frac{(k \cdot C)^\gamma}{(1 + (k \cdot C)^\gamma)}$	Modèle empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène)
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{q}{q_{max}}}{k \cdot \left(1 - \frac{q}{q_{max}}\right)} \cdot e^{-\frac{Z \cdot E}{R \cdot T} \frac{q}{q_{max}}}$	Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir
Jovanovic	$q = q_{max} \cdot (1 - e^{-kC})$	Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécanique entre les molécules adsorbées
Jovanovic-Freundlich	$q = q_{max} \cdot (1 - e^{-(kC)^\gamma})$	Modèle semi empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle de Jovanovic
Radke-Prausnitz	$q = q_{max} \cdot \frac{k \cdot C}{(1 + (k \cdot C)^\gamma)}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif)
Tóth	$q = q_{max} \cdot \frac{k \cdot C}{(1 + (k \cdot C)^\gamma)^{1/\gamma}}$	Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène
Dubinin-Radushkevich	$q = q_s \cdot e^{-B\varepsilon^2}$ $\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$ $E = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot B}$	Modèle représente la capacité d'adsorption de saturation à des conditions optimales en utilisant différentes quantités d'adsorbants dans la gamme de 0,002 à 0,008 g.

Redlich-Peterson	$q = \frac{AC_e}{1 + B \cdot (C_e)^g}$	Modèle implique une combinaison des modèles de Langmuir et de Freundlich
-------------------------	--	--

I.5. EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ADSORPTION [36] [37].

I.5.1. Séparation gazeuse

Un certain nombre d'applications assez importantes peuvent être citées dans cette catégorie tels que le séchage d'air ou de gaz, la purification des gaz, la récupération des solvants, le fractionnement de mélange d'hydrocarbures, etc.

I.5.2. Séparation liquide

Pour ce cas sont citées la décoloration des produits pétrolier et des solutions alimentaires, l'élimination de traces d'eau dans les essences, la purification des liquides, etc. et tous les types de mise en contact fluide- solide peuvent être envisagés pour l'adsorption.

I.6. LES MATERIAUX ADSORBANT

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement **microporeux** avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou **mésoporeux** avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC, tableau I.4). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les polymères, les bioadsorbants et les alumines activées [38].

Tableau I.4 : Répartition des pores d'un adsorbant.

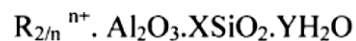
<i>Désignation</i>	<i>Rayon moyen des Pores (nm)</i>	<i>Volume poreux (cm³.g⁻¹)</i>	<i>Surface spécifique (m².g⁻¹)</i>
<i>Micropores</i>	< 2	0.2 -0.6	400-900
<i>Mésopores</i>	2-50	0.02-0.1	20-70
<i>Macropores</i>	>50	0.2-0.8	0.5-2

I.6.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés. Ils sont synthétisés par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation (Sun et al., 2005) [39]. Le procédé de carbonisation inclut des opérations de séchage et de chauffage. Le but étant l'élimination des sous-produits indésirables comme les hydrocarbures (Vassilis et al, 2006) [40]. L'activation se fait en ajoutant des groupements fonctionnels à la surface selon l'application désirée. Les propriétés texturales des charbons actifs sont résumées dans le tableau I.5.

I.6.2. Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ils peuvent être représentés par la formule empirique suivante (Vassilis et al, 2006) [40]:



Où R représente le cation échangeable généralement des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc, X est généralement égal ou supérieur à 2, n est la valence des cations.

I.6.3. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique des hydrates d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ou $n = 1-3$).

I.6.4. Les gels de silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé.

I.6.5. Les adsorbants naturels ou bioadsorbants [40] [41].

Bien que le Charbon actif présente de nombreux avantages (fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit,

depuis les années 1980, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels [42], comme les diatomées.

Tableau I.5 : Principales propriétés texturales des adsorbants [39] [40].

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne (cm ³ /g)
Charbons actifs	400 – 2000	1.0 – 4.0	0.4 – 0.8
Alumines activées	200 – 400	1.0 – 6.0	0.3 – 0.6
Zéolithes	500 – 800	0.3 – 0.8	0.3 – 0.4
Gels de silice	600 – 800	2.0 – 5.0	0.4 – 0.5
Bioadsorbant	>200	-	-

I.7. GENERALITES SUR LA DIATOMITE

I.7.1. La silice

La silice SiO₂ utilisé actuellement provient de deux sources principales : la silice naturelle et la silice synthétique. La première est issue de l'extraction de gisement de roche particulière la diatomite ; la seconde est élaboré à partir de matières premières diverses : SiCl₄, SiO₂, silicates de sodium. Une troisième source est constituée par les fumées de silice qui sont un sous produit issu de l'industrie de fabrication des Ferro-silicium et du silicium.

De par son caractère amorphe, la silice naturelle, constituée de terre de diatomée de composition de 98-99% de silicium, tableau I.6, est considérée comme faiblement toxique. Elle peut cependant contenir des impuretés, de l'ordre de quelques %, qui présentent un caractère cristallin marqué telle que cristobalite ou quartz. [43] [44].

I.7.2. Diatomite (SiO₂·nH₂O) [45].

La diatomite est une roche sédimentaire siliceuse constituée essentiellement de squelettes de diatomite (algues unicellulaires).

Les matériaux diatomitiques bruts font l'objet d'un traitement en usine, qui comprend principalement le broyage, le séchage, la section granulométrique, la calcination et l'activation (calcination avec ajout d'un agent fondant).

Les produits commercialisés sont:

- Diatomite calcinée,

- Diatomite activée,
- Diatomite de fabrication

Tableau I.6 : composition chimique de la diatomite de différentes sources [46].

Sample\salt	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Loss/ other
China	82.95	5.75	1.41	0.69	0.06	0.06	0.24	0.21	7.93
Turkey	76.5	7.25	3.85	0.5	0.45	0.85	-	-	0.43
Egypt	83.6	4.24	1.07	-	-	-	6.17	-	4.86
Algeria	72.1	5.3	3.8	0.37	0.65	0.54	7.2	2.6	7.44
Jordan	72.5	11.42	5.81	-	7.21	0.96	1.48	0.25	0.64
Mexico	70.38	13.52	3.37	-	0.17	0.3	0.66	0.42	11.18
Guangdong. China	90.1	-	0.3	0.4	-	-	0.5	0.2	8.5
Shengzhou county. Zhejiang province. China	65	17.50	4.8	-	0.5	-	1.1	-	11.1
China	62.8	9.7	11.4	-	7.3	-	-	-	8.8
Morocco	72	7.3	4.3	-	1.8	1.2	10	1	2.4
Suizhou. China	71.35	13.26	5.5	0.08	6.7	0.11	1.94	0.15	0.91
Caldiran. Lake Van Basin. East Antolia. Turkey	96.7	11.5	0.65	0.65	0.8	1.4	-	-	15.3
Shengzhou. China	89.6	2.5	1.8	-	1.5	-	0.1	-	4.5

La diatomite est un matériau de type polymère inorganique [44], et à la fois un bioadsorbant [47] [48].

➤ Les diatomées

Aussi appelées Bacillariophycées, les Diatomées sont des microorganismes unicellulaires photosynthétiques, aujourd’hui placées dans le clade des Hétérocontes (ou Straménopiles), qui comprend aussi, en particulier, les algues brunes (Phéophycées). Leur taille varie de 20 à 200 µm environ, quoique certaines puissent atteindre 2 mm. Elles peuvent se présenter en cellules isolées ou regroupées en colonies. Elles se caractérisent par une paroi rigide faite de silice hydratée insérée dans une matrice organique, le frustule. Cette paroi finement ornementée (pores, excroissances, épines, etc.) est divisée en deux valves emboîtées de taille différente : l’hypothèque, la plus petite des deux valves, vient s’emboîter dans l’épithèque (à la façon d’une boîte de Pétri) [49].

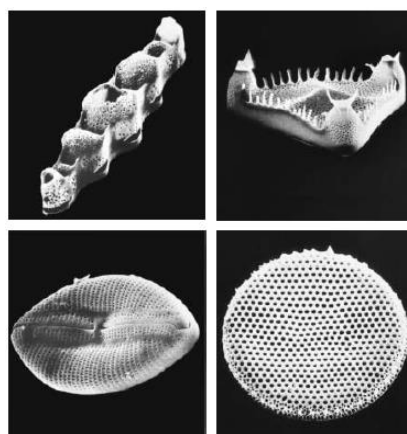


Figure I.1 : Les différentes formes de la diatomite [50].

I.7.3. Production

Avec 200000 t produites par an, la France en est le 2^{ème} producteur mondial après les Etats Unies. Cette production a lieu sur deux sites d'extraction et concerne une centaine de salariés. Les gisements de diatomite sont d'origine marine (accumulation de diatomées dans des zones d'upwelling) ou continentale (lacustre ou en contexte volcanique) et les principaux gisements d'intérêt économique datent du Miocène. L'Algérie aussi reste un pays assez abondant par ce matériau naturel [51].

I.7.4. Applications

En tant que produit semi-fini, les terres de diatomées sont utilisées comme agent de filtration. En les reconditionnant et en affinant leur granulométrie par sélection, elles sont utilisées comme charge pour peinture, support de catalyseur, support de chromatographie, abrasif doux (automobile, pâte dentifrice, savon...) et agent de filtration des liquides dans l'industrie des textiles, agroalimentaire, chimique, pharmaceutique... [43].

I.7.5. Quelques travaux sur la terre de diatomite

Ci-après nous avons présenté des résultats bibliographiques concernant la préparation, la modification et le traitement de la diatomite et leur utilisation comme adsorbant des éléments et des substances chimiques spécifiques de l'eau et des eaux usées :

Myroslav. Spryskyy, et col.; en 2010

Ils ont trouvé que:

- L'adsorption est favorable à pH neutre pour la diatomite naturelle et pH basique pour la HDTMA-Diatomite.
- La modélisation des résultats montre que le modèle de pseudo second ordre et le modèle de Langmuir sont les modèles qui décrivent mieux le processus d'adsorption avec des constantes de vitesse: k_2 (Dt-naturelle)=0.048, k_2 (HDTMA-Dt)=0.014 et des quantités adsorbées maximale: Q_{\max} (Dt-naturelle)=25,63 $\mu\text{mol/g}$, Q_{\max} (HDTMA-Dt)=667.4 $\mu\text{mol/g}$. [52]

K. Seifpanahi Shabani, et col.; en 2013

Ont étudié l'adsorption de plusieurs métaux lourds: Fe (II), Cu (II), Mn (II) et Cr (III) sur la nano diatomite modifiée (diatomite modifiée en nanoparticule) sous différentes conditions: le pH, la température, la concentration initiale et la masse de l'adsorbant, ils ont trouvé que:

- La surface spécifique est de 119.5 m²/g pour la DNPs (diatomite nanoparticule), de 102.1 m²/g pour la DPCNPs (diatomite-perlite composite nanoparticule) et de 8.3 m²/g seulement pour la diatomite brute.
- L'isotherme de Langmuir et le modèle cinétique de pseudo second ordre ont une bonne corrélation avec le processus de l'adsorption. [53]

H. Hadjal, et col.; en 2004

Ce travail décrit l'efficacité des nouveaux matériaux composites inorganiques préparés à base de diatomite et de charbon. Les auteurs ont fait que l'adsorption du Pb, comme polluant, sur ces supports et ils ont trouvé que:

- L'adsorption des ions métalliques du Pb est très rapide et obéit à la diffusion intra-particulaire.
- L'adsorption est rapide et considérable quand le pH est élevé.
- La capacité d'adsorption est plus importante quand la concentration initiale du Pb est élevée.
- les isothermes d'adsorption sont en accord avec le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich avec une quantité d'adsorption maximale $Q_{\max}=114.94$ mg/g. [54]

Wenhui Xiong, et col.; en 2012

Ont travaillé sur l'adsorption des phosphates, sur la diatomite modifiée par l'oxyde de fer et ont fait des analyses par l'absorption des rayons x pour déterminer la physisorption ou bien la chemisorption des phosphates en utilisant une nouvelle technique (X-ray absorption near edge structure: XANES). [55]

Maria Aivalioti, et col.; en 2010

Le but de cette recherche est d'explorer et de présenter les capacités de la diatomite à adsorber certain contaminants de pétrole. Pour cela la diatomite brute et la diatomite

thermiquement modifiée ont été testé par l'adsorption du BTEX (benzène, toluène, éthyle benzène, xylène) et MTBE (méthyle tertiaire butyle éther). Les résultats montrent que:

- la diatomite calciné à 550°C présente une capacité d'adsorption plus élevée, contrairement à celle calcinée à 750°C et 950°C ce que signifie un changement structurale (réduction de la surface spécifique et du volume total des pores.
- La cinétique de l'adsorption et l'isotherme obéissent au modèle réactionnel de pseudo second ordre et Freundlich respectivement. [56]

Reza Khalighi Sheshdeh, et col. ; en 2014

Dans ce travail la diatomite à été modifiée par les nanoparticules de l'oxyde de nickel en un biosorbant plus efficace (NONMD) que la brute. Les résultats trouvés sont :

- la modification ou bien le traitement de la diatomite par ces nanoparticules à été efficace et a montré une augmentation dans la capacité d'adsorption du BR46 (Basic Red 46).
- la capacité d'adsorption maximale est atteinte à pH 8.
- l'élévation de la température fait augmenter légèrement l'efficacité de l'adsorbant.
- Sous des conditions optimum, une élimination maximale, du polluant BR46, en pourcentage de 84.49 et 99.48% est obtenu pour la diatomite brute et modifiée respectivement.
- la capacité d'adsorption du BR46 diminue en présence des molécules de sel.
- l'adsorption du BR46 sur la diatomite et la diatomite modifiée (NONMD) suit le modèle de Langmuir et le modèle BET respectivement.
- le modèle réactionnel du pseudo second ordre est le modèle cinétique prédominant pour les deux adsorbants. [57]

K.J. Hsien, et col. ; en 2009

Ont préparé le composite diatomite-TiO₂ pour la photo dégradation du bisphénol-A dans l'eau. Ils ont trouvé que l'activité photo catalytique dans la dégradation du bisphénol-A par le composite diatomite-TiO₂ est mieux que celle par le TiO₂ pure à cause du nombre de sites actifs élevé Ce ci permet une grande adsorption du bisphénol-A sur le composite diatomite-TiO₂. [58]

K.G. Grigoryan et col. ; en 2008

Ont synthétisé l'hydrosilicate de calcium à partir de la β -cristobalite obtenu d'une diatomite arminienne et l'hydroxyde de calcium sous des conditions hydrothermale. Ils ont établis les paramètres optimaux du processus. [59]

N. Ediz et col. ; en 2010

Ont calciné la diatomite à 1000°C pour améliorer les caractéristiques du matériau dans le but de l'utilisé dans le procédé de filtration et le comparer avec les filtres commerciales. [60]

REFERENCE

- [1] R. Perrin Et Al, Chimie Industrielle 1 Masson, Paris/ Encyclopédie Universalis, Les Colorants, 2003.
- [2] S. Hammami Et Al, Étude De Dégradation Des Colorants De Textile Par Les Procédés D'oxydation Avancée. Application A La Dépollution Des Rejets Industriels, Paris-Est Et Tunis El Manar, 2008, P 6.
- [3] Fu Y, Viraraghavan T. Fungal decolourization of wastewaters: a review. *Bioresour Technol* 2001; 79:251–62.
- [4] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001; 77:247–55.
- [5] Zümriye Aksu, Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review, *Process Biochemistry* 2005; 40: 997–1026.
- [6] Chu HC, Chen KM. Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass. *Process Biochem* 2002; 37:595–600.
- [7] Fu Y, Viraraghavan T. Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*. *Advances Environ Res* 2002; 7:239–47.
- [8] Gupta GS, Prasad G, Singh VH. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Res* 1990; 24:45–50.
- [9] Mustafa T. Yagub, Tushar Kanti Sen, Sharmeen Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 2014; 209: 172–184.
- [10] Kadirvelu K, et al. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour Technol* 2003; 87(1):129–32.
- [11] A. Bennani Karim Et Al, Élimination Du Colorant Basique « Bleu De Mé Thylène » En Solution Aqueuse Par L'argile De Safi, *Revue Des Sciences De L'eau / Journal Of Water Science*, Vol. 23, N° 4, 2010, P. 375-388.
- [12] Ghoreishi S, Haghghi R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem Eng J* 2003; 95(1):163–9.
- [13] E. Errais, Réactivité De Surface D'argiles Naturelles, Etude De L'adsorption Des Colorant Anionique, P27.
- [14] S. E. Chitour, *Physico Chimie Des Surfaces*, Ed. Opu, 1992.
- [15] Y.J.M. Montgomery, Consulting Engineers, *Ins: Water Traitement Principales And Designs*, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [16] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991), 499-528.
- [17] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31(1980), 385-427.
- [18] N. Yahiaoui Et Al, Etude De L'adsorption Des Composée Phénoliques Des Margines D'olive Sur Carbonate De Calcium, Hydroxyapatite Et Charbon Actif.

- [19] D. Ricaurte Ortega, *Étude Du Traitement Des Siloxanes Par Adsorption Sur Matériaux Poreux: Application Au Traitement Des Biogaz*, Etude Bibliographique, Nantes, 2009, P45.
- [20] Wenhui Xiong, Jian Peng, development and characterisation of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, *Water Research* 2008 ;42:4869-4877.
- [21] Maria Aivalioti, Panagiotis Papoulias, Athanasia Kousaiti, Evangelos Gidaracos, Adsorption of BTEX, MTBE and TAME on natural and modified diatomite, *Journal of Hazardous Materials* 2012; 207–208: 117–127.
- [22] Mohammad A. Al-Ghouti, Majeda A.M. Khraisheh, Mohammad N.M. Ahmad, Stephen Allenun, Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165: 589–598.
- [23] Yingping Zheng, Guohua Yao, Qibo Cheng, Sanchuan Yu, Meihong Liu, Congjie Gao, Positively charged thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane for the removal of cationic dyes through submerged filtration, *Desalination* 2013; 328: 42–50.
- [24] S. Bendou, M. Hachemi, *Utilisation Des Argiles Traitées Pour La Décoloration Des Bains De Teinture*, Chap.III :Les Colorants Et L'adsorption, 2009.
- [25] S. Delpoux-Ouldriane, F. Beguin, *Impact D'une Polarisation Electrochimique Pour Le Piégeage Réversible De La Bentazone Sur Carbones Nanoporeux*, 2010.
- [26] A. Abouzaid, « *Etude De Différents Traitements Des Effluents De L'industrie Textile* ». Thèse De Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [27] Reza Khalighi Sheshdeh, Mohammad Reza Khosravi Nikou, Khashayar Badii, Nargess Yousefi Limaee, Gelayol Golkarnarenji, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014; 45: 1792–1802.
- [28] V. Hernández-Montoya, M.A. Pérez-Cruz, D.I. Mendoza-Castillo, M.R. Moreno-Virgen, A. Bonilla-Petriciolet, Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures, *Journal of Environmental Management* 2013; 116: 213-221.
- [29] Sengil, I.A., Ozacar, M., 2009. The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *J. Hazard. Mater.* 161 (2-3), 1369-1376.
- [30] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Ed.2, Wiley Inter-Science J., Wiley & Sons (1981).
- [31] N. Oubagha, M. O. Mecherri, *Décontamination Des Eaux Contenant Les Colorants Textiles Et Les Adjuvants Par Des Matériaux Naturels Et Synthétiques*, Généralités Sur La Pollution, Tizi-Ouzou, 2011, P4.
- [32] A. Abdessemedet Al, *Etude De L'élimination De L'ethyle Violet Par Adsorption Sur La Kaolinite Et Le Charbon Actif Et Par Des Methodes Photochimiques En Milieu Aqueux*, Modèles Mathématiques D'isotherme D'adsorption, 2009.
- [33] C. Manole, *Procédé Ad-Ox D'élimination De Pollutants Organiques Non Biodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique)*.
- [34] Quinones, I., Guiochon, G. (1996). Derivation And Application Of A Jovanovic-Freundlich Isotherm Model For Single-Component Adsorption On Heterogeneous Surfaces, *J. Colloid And Interf. Sc.*, 183, P57.
- [35] Garcíá Galdo, J., Jáuregui Haza, U. (2001). Análisis De Los Modelos Para Describir El Equilibrio De N Sistemas Cromatográficos, *Revista Facultad De Ingeniería*, 23, P 55-70.
- [36] C. Laguerie, *Notes De Cours D'adsorption*, Ensigc De Toulouse, France, 1993.

- [37] F. Belaib Et Al, Etude Expérimentale De L'effet De L'enrobage De Supports Solides Par Des Polymères Conducteurs Sur Leur Capacité De Rétention Des Cations Métalliques En Solution Aqueuse Par Adsorption. Application A La Silice Et A Certains Matériaux Naturels, Constantine, 2006.
- [38] Lian-Ming Sun Et Al, Adsorption, Aspects Théoriques, Technique De L'ingénieur, J 2730-3.
- [39] Sun L, Meunier F., Baron G., Techniques de l'ingénieur, J 2731 , Paris 2005.
- [40] Vassilis II., Stavros G.P., Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Elsevier Press, Athens 2006; 274.
- [41] R.Saad, Adsorption Et Désorption D'ions Phosphate Et Nitrate Par Des Matériaux Mésoporeux A Base De Silice Fonctionnalisés Avec Des Groupements Ammonium.
- [42] O. Bouras Et Al, Propriétés Adsorbantes D'argiles Pontées Organophiles : Synthèse Et Caractérisation, Limoges, P18, 2003.
- [43] B. Honnert, R. Vincent, Production Et Utilisation Industrielle des Particules Nanostructurés, Inrs, 2007-209, P9.
- [44] S. Goubert-Renaudin Et Al, Synthèse, Caractérisation Et Réactivité En Milieux Aqueux De Matériaux A Base De Silice fonctionnalisée Par Des Legands Dithiocarbamate Et Cyclame, Généralité Sur La Silice, Nancy, 2007, P13.
- [45] La Diatomite Dans Le Département Du Cantal, Synthèse Des Données Relatives au Site De Nouvialle Et A L'existence de Gisements Régionaux Potentiels, Etude Réalisée Dans Le Cadre Des Actions De Service Public du Brgm 96-A-103, 1996, P6.
- [46] F. Angela Danil Namor, Abdelaziz El-Gamouz, sofia Framgie, Vanina Martinez, Turning the volume down on heavy metals using turned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water, J. hazardous Materials 2012; 241:14-31.
- [47] O. Joseph Et Al, Etude Du Potentiel D'utilisation De Résidus Agricoles Haïtiens Pour Le Traitement Par Biosorption D'effluents Pollués, Lyon, 2009 P3.
- [48] N. Faout Et Al, Récupération Du Chrome Contenu Dans Les Eaux Usées De Tanneries Par Adsorption Sur Différents Types De Boues D'épuration, Québec, 2006.
- [49] C. Langlois, Diatomées, 2006, P1.
- [50] Comparing Conventional Diatomite And Celpure® Filter Aids, Technical Note Amc02, Version 3.5, 2002 Advanced.
- [51] H. Meradi, Contribution A La Caractérisation D'une Diatomite Naturelle, 9^{ème} Congrès De Mécanique, Fs Semlalia, Marrakech, P1.
- [52] Myroslav. Sprysky, Irya.kovalchuk, Boguslaw Buszewski; the separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution; J. of Hazardous Materials 181 (2010) 700-707: ont fait l'étude sur l'adsorption de l'uranium (VI) sur la diatomite naturelle et la diatomite modifiée par le hexadécyltriméthylammonium (HDTMA),
- [53] K. Seifpanahi Shabani, F. Doulati Ardejani, K. Badii, M. Ebrahim olya; Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems; Arabian Journal of Chemistry (2013) xxx, xxx-xxx
- [54] H. Hadjal, B. Hamdi, Z. Kessaissia; Adsorption of heavy metal ions on composite materials prepared by modification of natural silica; Desalination 167 (2004) 165-174:

- [55] Wenhui Xiong Jian Peng, Yongfeng Huc; Use of X-ray absorption near edge structure (XANES) to identify physisorption and chemisorption of phosphate onto ferrihydrite-modified diatomite; *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (2012) 528–532.
- [56] Maria Aivalioti, Ioannis Vamvasakis, Evangelos Gidarakos; BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite; *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 136–143.
- [57] Reza Khalighi Sheshdeh, Mohammad Reza Khosravi Nikou, Khashayar Badii, Nargess Yousefi Limaee, Gelayol Golkarnarenji; Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions ; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* xxx (2014) xxx–xxx.
- [58] K.J. Hsien, W.T. Tsai and T.Y. Su ; Preparation of diatomite-TiO composite for photodegradation of bisphenol-A in water ; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* ; 51 (2009) 63-69.
- [59] K.G. Grigoryan, G.A. Arutunyan, L.G. Baginova and G.O. Grigoryan, Synthesis of calcium hydromonosilicate from diatomite under hydrothermal conditions and its transformation into wollastonite. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 9 (2008) 101-103 :
- [60] N. Ediz, İ. Bentli and İ. Tatar, Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination. *Int. J. Mineral Process.*, 94 (2010) 129-134.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation et caractérisation de la diatomite

Dans ce chapitre, nous présentons la méthode de préparation de la diatomite modifiée et les méthodes de caractérisation.

Les matériaux que nous avons préparés et étudiés sont la diatomite brute et calcinée, la diatomite-Fe, la diatomite-Cu et la diatomite Fe-Cu.

II.1 PREPARATION DES ADSORBANTS A BASE DE DIATOMITE

II.1.1. Diatomite

La diatomite que nous avons étudié est une diatomite naturelle (Sigma, Aldrich) à 97.5%SiO₂, lavée avec l'acide ensuite calcinée à 700°C.

II.1.2. Diatomite calcinée

La diatomite brute a été calcinée à 1100°C pendant 1h avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Après refroidissement ce matériau a été stocké dans un flacon bien séché et bien fermé, caractérisé et testé dans l'élimination des colorants.

II.1.3. Diatomite modifiée

II.1.3.1. Diatomite modifiée par le Fer

On a immergé 15 g de Diatomite dans une solution de 100 mL de NaOH (6M) à 85 ° C pendant 2 heures pour dissoudre partiellement Si [6]. Le mélange a été immédiatement ajouté à 100 mL d'une solution de FeCl₃ de concentration 1M, le mélange a été agité et oxydé à l'air à la température ambiante pendant 24 heures. Le mélange a, ensuite, été centrifugé pour éliminer le surnageant. Le solide obtenu par centrifugation a été introduit dans 100 ml d' une solution de NaOH (6M) puis agité et oxydé à l'air à la température ambiante pendant une nuit. Le mélange a été ensuite centrifugé pour éliminer l'excès de NaOH . Le solide obtenu a été lavé par centrifugation avec de l'eau distillée et oxydé à l'air pour continuer l'oxydation du Fer, et l'élimination de l'excès de NaOH . Le mélange a été séché à 50°C et récupéré dans un dessiccateur.

II.1.3.2. Diatomite modifiée par le cuivre

La modification de la diatomite par le cuivre a été réalisée avec le même protocole que précédemment. En effet nous avons mélangé la même masse de diatomite avec le sel de cuivre les mêmes étapes d'activation et de lavage ont été suivies

II.1.3.3. Diatomite modifiée par l'oxyde binaire Fe-Cu

On prend toujours 15 g de Diatomite, qu'on immerge dans une solution de 100 mL de NaOH (6M) à 85 ° C pendant 2 heures pour dissoudre partiellement la silice [6]. Le mélange a été ajouté à 100 mL de solution du mélange de (CuCl₂, FeCl₃), d'un rapport molaire de Fe/Cu = 0.5, le mélange a été agité et oxydé à l'air et à la température ambiante pendant 24 heures. Ensuite on fait centrifuger le mélange pour éliminer le surnageant. Le solide obtenu par centrifugation a été introduit dans 100 ml d' une solution de NaOH (6M) puis agité et oxydé à l'air à la température ambiante pendant une nuit. Après agitation on le centrifuge pour éliminer l'excès de NaOH . Le solide obtenu a été lavé avec de l'eau distillée et oxydé à l'air pour continuer l'oxydation du Fer-Cuivre, et l'élimination de l'excès de NaOH . Le mélange a été séché à 50°C et récupéré dans un dessiccateur.

La figure suivante résume toutes les étapes:

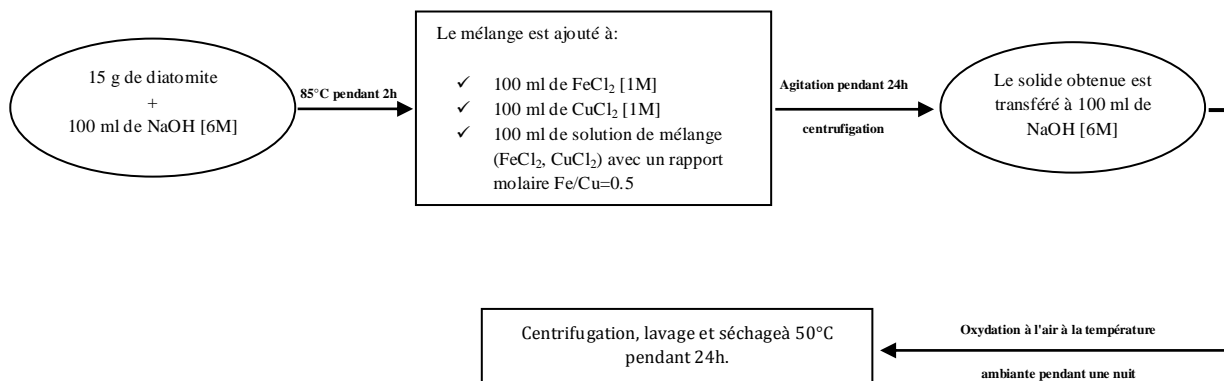


Figure II.1 : Schéma de la synthèse de la diatomite modifiée par le fer, le cuivre et le fer-cuivre.

II.2. METHODE DE CARACTERISATION

La caractérisation physicochimique est une étape décisive après la préparation des matériaux adsorbants.

Ce travail vise principalement à déterminer :

- 1- Les propriétés texturales et structurales des diatomites (naturelle, calcinée et modifiées par le fer, le cuivre et le mélange mixte Fe-Cu).
- 2- L'influence de la calcination et de la modification de la diatomite sur la structure cristalline et sur ses propriétés physicochimiques telles que la capacité d'adsorption et les fonctions de surface.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET) et la mesure des points isoélectriques des matériaux.

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

II.2.1.1. Principe

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des propriétés structurales des matériaux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX, donc cette technique permet d'identifier la pureté [13], et la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse par diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode² est en cuivre (raie CuK_{α}) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA). Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Avec:

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d : La distance interreticulaire entre les plans diffractants.

q : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°. L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X. [14] [15].

II.2.1.2. Interprétation

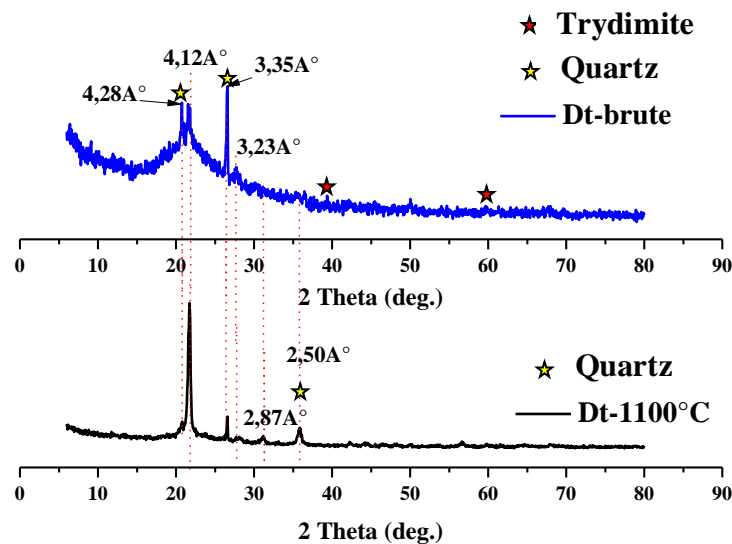


Figure II.2: Diagrammes DRX de diatomite brute et diatomite calciné à 1100°C.

les Diagrammes de DRX de la Dt-brute et de la Dt-1100°C sont représentés sur la figure II.2. La structure amorphe de la diatomite brute est vu essentiellement dans la section entre 18° et 30° 2θ , comme le montre le diagramme de la diatomite brute dans la figure II.2, une large bande centré au $21,8^\circ 2\theta$ (4,12 Å), caractérisant le SiO₂ amorphe. Ce seul pic suggère que SiO₂ est le principal constituant de la diatomite.

. Les diffractogrammes montrent que les pics principaux dans l'échantillon de la diatomite correspondent à la cristobalite Si O₂, calcite (CaCO₃), la tridymite (Fe₂O₃) et la faible quantité de quartz. Les pics observés autour de $d = 4.12, 3.23$ et 2.87 \AA sont affectés à la cristobalite (PDF pas : 11-695) [16]. L'échantillon contient également de la tridymite (2.29 \AA), et de quartz caractérisée par des réflexions au voisinage de $4.28, 3.35$ et 2.5 \AA , (PDF n°: 14-260, 5-490). Des résultats similaires ont également été signalés par plusieurs auteurs (Du et al, 2011 [17]; Wang et al, 1991 [18]; Zhu et al, 2011[19]).

Il est clair que le diagramme de rayons X de la Dt-1100°C est très similaire à la configuration de la diatomite brute. Cependant, l'intensité des raies de Dt-1100°C sont légèrement supérieures à celles des lignes de Dt-brute, ce qui pourrait être dû au processus de calcination et l'élimination de certaines impuretés à 1100 ° C. Comme on le voit sur la figure

II.2, les phases amorphes sont changés en phases cristallines. a noté également que la quantité de cristobalite a été remarquablement augmenté, tandis que la tridymite a diminué. D'autre part, les pics des minéraux de quartz ont été presque disparus. Des résultats similaires de diatomées ont été notées par (Khraisheh et Al- Ghouti ,2005) [20]_et (Sprynskyy et al, 2010) [21].

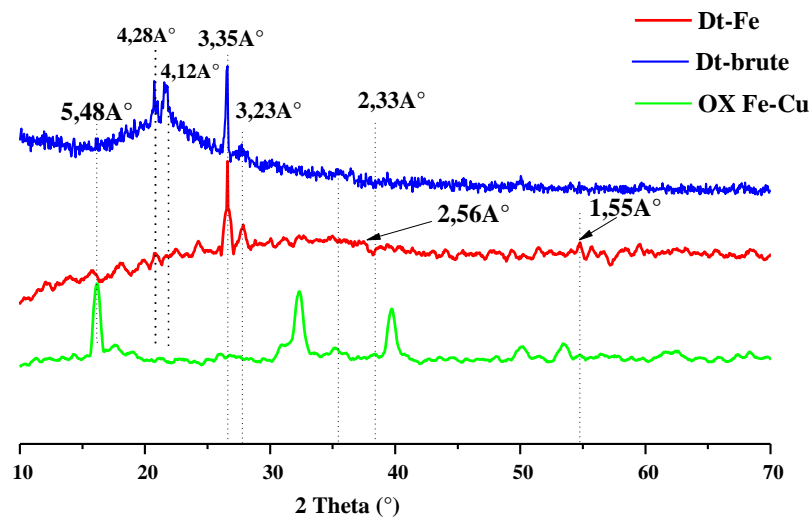


Figure II.3: Diagrammes DRX de diatomite brute et diatomite modifiées par le fer.

Comme le montre le diagramme de la diatomite brute dans la figure II.3, toujours la large bande centré au $21.8^{\circ}2\theta$ ($4,12 \text{ \AA}$), caractérisant le SiO_2 amorphe.

L'analyse par diffraction des rayons-X est une méthode qui peut identifier facilement les phases du fer amorphe (Loan et al. 2002) [22]. Ferrihydrite présente une gamme de modèles de diffraction des rayons X;

A cause de sa pauvre cristallinité, la ferrihydrite produit une variété de diagramme de DRX, la ferrihydrite moins cristalline présente deux pics qui exprime 2-line ferrihydrite et la plus cristalline présente six pics, cette fois exprime 6-line ferrihydrite. La transformation de 2-line ferrihydrite au 6-line ferrihydrite est caractérisé par la réduction de la surface spécifique et la densité des sites hydroxyles sur la surface (Kukkadapu et al 2003) [23]. Les deux réflexions au $34.99^{\circ}2\theta$ (2.56 \AA) et $54.8^{\circ}2\theta$ (1.55 \AA) illustré dans le diagramme de Dt-Fe indique que la ferrihydrite déposé sur la diatomite est la ferrihydrite la moins cristalline (2-line) ferrihydrite, ayant une grande surface spécifique et une densité très élevés. Ces résultats sont en accord avec des travaux précédents sur l'identification de 2-line ferrihydrite (Janney et al. 2000 [24]; Pan et al. 2006 [25]).

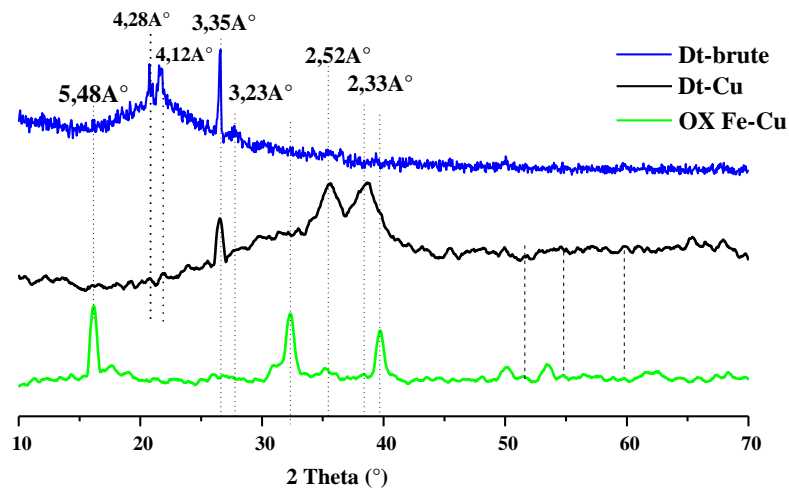


Figure II.4 : Diagrammes DRX de : diatomite brute et modifiée par le cuivre.

L'intensité des raies caractérisant la Dt-brute dans les diagrammes de Dt-Fe et Dt-Cu ont diminué d'une manière remarquable ce qui implique la diminution de la phase amorphe de cristobalite SiO_2 en $21.8^\circ 2\theta$ (4,12 Å) contrairement à la phase en $26,58^\circ 2\theta$ (3,35Å) qui correspond au quartz.

Les deux réflexions au $42.04^\circ 2\theta$ (2.13 Å) et $45.41^\circ 2\theta$ (1.99 Å) présenté dans le diagramme Dt-Cu correspondent à la phase CuO [26]

Deux autres pics se coincident avec celles du Ox/Fe-Cu au tours de $39.722^\circ \theta$ (2.26 Å) et $50.24^\circ 2\theta$ (1.81Å).

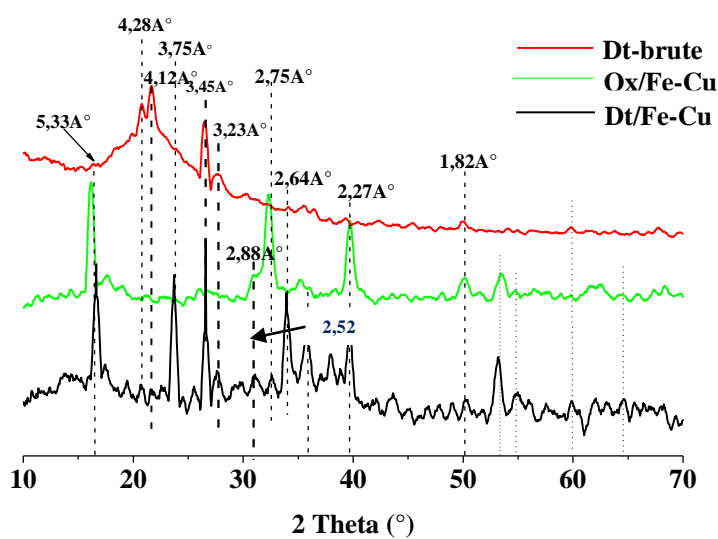


Figure II.5 : Diagrammes DRX de diatomite brute et modifiée par l'oxyde binaire

Cette figure II.4 montre que le diagramme de DRX de la diatomite modifiée par l'oxyde binaire Fer-Cuivre est aussi différent de la diatomite naturelle. Des quelques nouveaux pics des oxydes apparaissent, on les distingue d'ailleurs sur le diagramme de DRX de Ox/Fe-Cu comme le montre la **Figure II.5**.

II.2.2. Infrarouge à transformé de Fourier FTIR

II.2.2.1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant d'identifier les sites actifs et les groupements fonctionnels présent sur la surface de la diatomite naturelle et modifiée.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-ordinateur ; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} . L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélange à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille ($\approx 10 \text{ tonnes/cm}^2$).

II.2.2.2. Interprétation

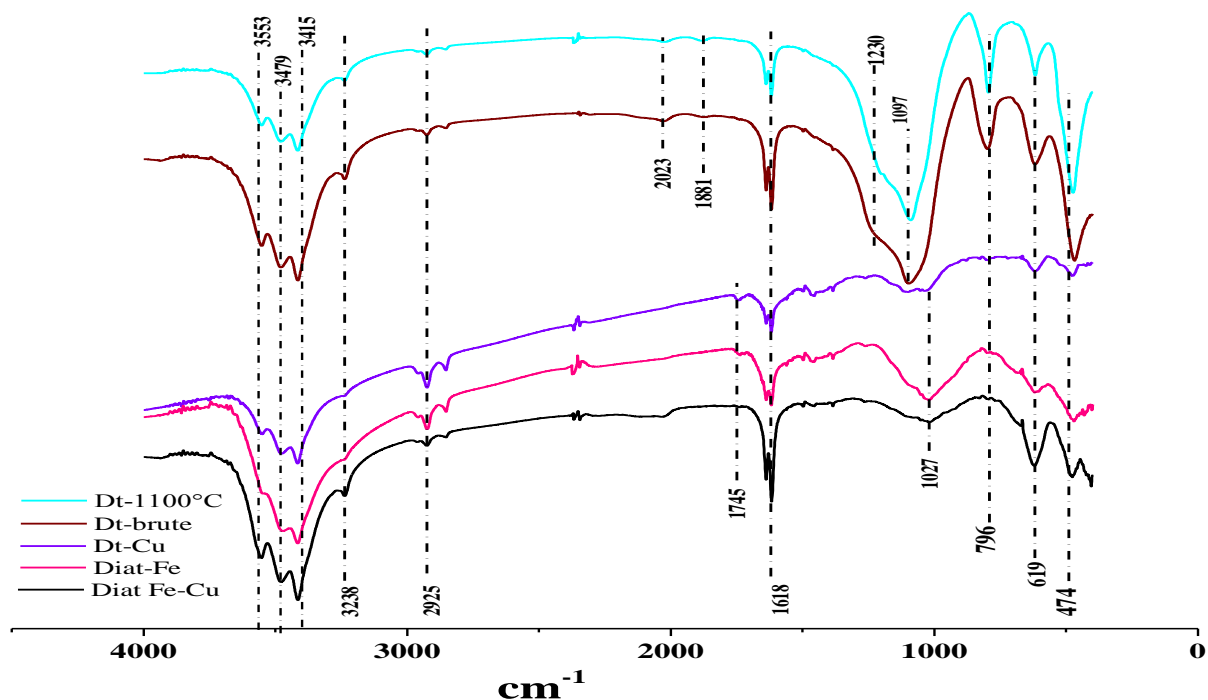


Figure II.6 : Les spectres infrarouges de la diatomite brute et modifiée.

On peut classer les régions des bandes représentés dans les spectres en 2 domaines :

2250 - 4000 cm^{-1} :

Cette région montre une même empreinte digitale pour tous les spectres (diatomite naturelle et modifiée) observée les bandes **3415 cm^{-1}** corresponde à la vibration de O-H ($\nu_{\text{O-H}}$ stretching) aux molécules d'eau adsorbé.

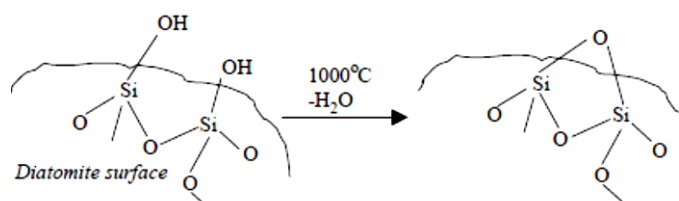
3238, 3479, 3553 cm^{-1} sont attribué aux vibrations des groupements Si-OH et Al-OH (stretching) [27].

3414 cm^{-1} : est associé à la bande d'hydrogène monomérique présente sur la surface [28]. Due peut être aux interactions avec les phases oxydes.

400 – 2250 cm^{-1} :

On remarque quelques changements dans ce domaine :

Pour la diatomite naturelle et calciné, le pic intense en 1097 cm^{-1} et 1027 cm^{-1} sont attribué au vibration asymétrique Si-O ($\nu_{\text{Si-O}}$ stretching) concernant les ponts des groupes siloxane et qui refaire aux matériaux silica qui compose les frustule de la diatomite comme la phase du quartz. Ce pic se trouve dans le même région pour les diatomites modifié mais à une fréquence d'énergie plus élevé 1026 cm^{-1} , ce qui confirme la conservation du matériau, le déplacement est due peut être aux interaction avec les phases oxydes. Ce pic est plus intense dans le spectre infrarouge de Dt - 1100°C que dans le spectre Dt - brute ce qui confirme l'augmentation de la quantité des groupements silaxane.



Les bandes : **1230, 1881, 2023 cm^{-1}** : sont assigné au vibration de C-O ($\nu_{\text{C-O}}$ stretching) du carbonate du calcium (la phase calcite). L'intensité élevée de la bande situé en 1230 cm^{-1} révèle la grande quantité du calcium dans l'échantillon (Dt – brute et Dt – 1100°C). Ces pics ont disparaitre dans les autres spectres infrarouge c.-à-d. après modification, ça peut être comme résultats su l'interaction entre les groupements silanol, sur la surface, et les phases oxydes ce qui est en bien accord avec les résultats du DRX.

La bande **1620 cm⁻²** : reflète à la vibration H-O-H ($\nu_{\text{H-O-H}}$ bending) de l'eau retenue par la matrice de cilice de la diatomite.

Les bandes (**785 – 798**) cm⁻¹ sont due aux extensions de vibration asymétrique du Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$ stretching), ces pics sont complètement sur les autres spectres infrarouge de la diatomite modifié ce qui est expliqué par le recouvrement de la surface par la phase oxyde.

474 cm⁻¹ : attribué à la vibration de Si-O-Si ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$ bending)

II.2.3. Méthodes BET (Brunauer, Emmet et Teller)

II.2.3.1. Principe BET

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondant aux hypothèses suivantes :

- ✓ L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- ✓ La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- ✓ A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

On utilise en pratique l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est: $0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35$ [14] [29].

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation texturales des matériaux.

La surface spécifique des diatomite a été déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77K).

Des molécules d'azote, donc de dimension moléculaire connue, s'adsorbent à la surface des solides en couche monomoléculaire. En déterminant le nombre des molécules nécessaires pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique S_{BET} (m²/g) du matériau.

Les mesures texturales (les isothermes d'adsorption) sont effectuées à l'aide d'un appareil CLOUTER SA3100.

Avant les mesures, les échantillons ont été dégazées sous vide secondaire pendant 12 h minutes à 120°C.

Nous avons appliqué la méthode conventionnelle BET avec un pouvoir couvrant de l'azote égal à 16.2 A^{o2}, les isothermes sont obtenues à la température de l'azote liquide.

II.2.3.2. Interprétation

Le tableau (II.1) regroupe tous les résultats des surfaces spécifiques obtenus par la méthode de Sears et BET

Tableau II.1 : Surfaces spécifiques obtenus par la méthode BET

Matériau	Dt-brute	Dt-Fe	Dt-Cu	Dt-Fe/Cu
S_{BET} (m².g)	4.6	207.8	182.6	156.9

Pour la Dt-Fe, un travail similaire a été effectué par (Wenhui Xiong et al, 2008) [5], une surface spécifique de 211.1 m²/g est mesuré, par la méthode de BET, pour une diatomite brute de surface 24.77 m²/g tandis que notre diatomite est seulement de 4.59 m²/g, ce qui implique une bonne modification de la surface et la réussite de la synthèse.

Dans le tableau suivant, un résumé de quelques valeurs de surfaces spécifiques d'autres travaux de la diatomite qui montre l'importance des surfaces spécifiques de notre travail.

Tableau II.2 : Surface spécifique de quelques travaux sur la diatomite.

Diatomite	Traitement	Surface spécifique m ² /g	Littératures
Diatomite jordanienne	Aucun	27.80	[32]
Diatomite Iranienne	Aucun	7.5	[12]
Diatomite jordanienne	Purification	33	[33]
Diatomite Iranienne (Tabriz)	NiSO ₄ et NaOH [1M]	28.45	[12]
Diatomite de Eagle-Picher	Aucun	1.4	[34]
Diatomite de Eagle-Picher	Modifié par les nanotubes de carbone dispersés	210.3	[34]

II.2.4. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

II.2.4.1. Principe

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle (ça ne signifie pas qu'il y a absence de toute charge, mais plutôt la présence de quantités égales de charges positives et négatives [35]). Ce paramètre est très important pour comprendre les phénomènes et les propriétés d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH [36] qui consiste à placer 50 cm³ de solution de (NaCl 0,01 M/l'eau distillé) en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 M). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0.05 g d'échantillons de diatomite/diatomites modifiés à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH_{pzc} est le point où la courbe pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$

II.2.4.2. Interprétation

Les résultats obtenus de pH_f en fonction de pH_i pour les diatomites naturelle et modifiées sont représentés sur les figures (II.6) et (II.7).

Il est clair que le PCZ_{brute} est légèrement élevée que le $PCZ_{calcinée}$ résultant de l'élimination des des groupes fonctionnels ionisables et la forte augmentation de la teneur en oxygène sur la surface de la diatomite lors d'un traitement thermique ce qui implique pH_{PZC} (calcinée) plus acide que pH_{PZC} (brute), alors que les autres matériaux sont basiques, en raison de la grande alcalinité de la surface.

D'après la figure (II-6), nous remarquons que les domaines de pH sont divisés en trios parties distinctes:

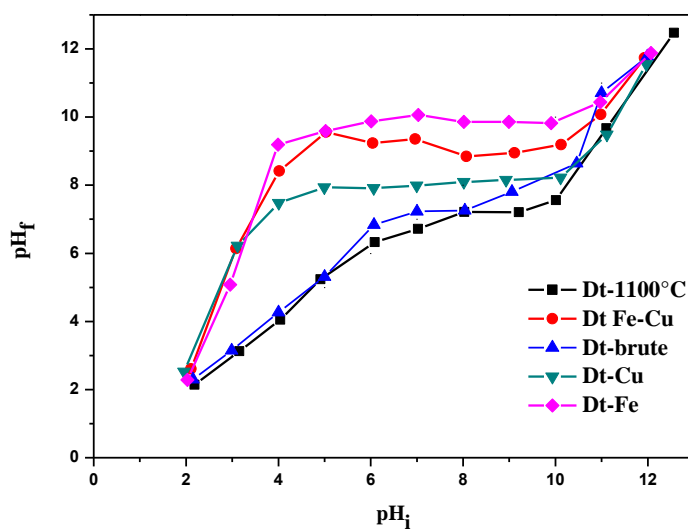


Figure II.7 : Graphe montrant les points isoélectriques des diatomites (avec l'eau distillé)

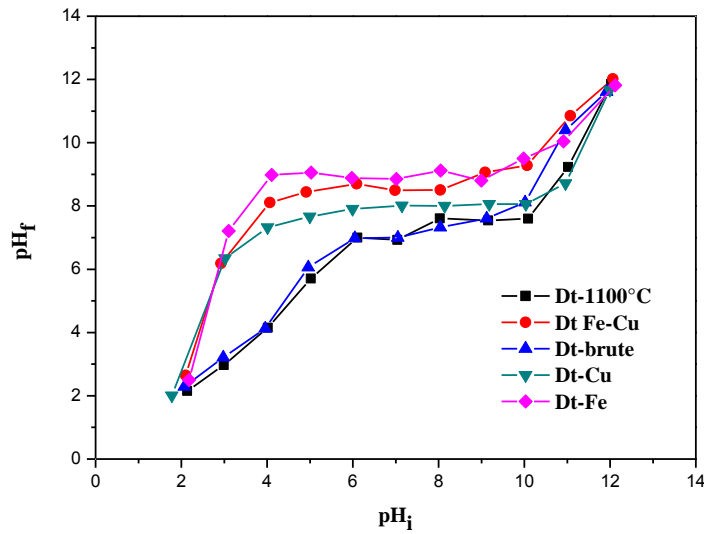


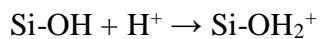
Figure II.8 : Graphe montrant les points isoélectriques des diatomites (avec [NaCl] = 0.1M)

Tableau II.3 : Les PCZs des différents matériaux

Matériau	pH du PCZ	
	NaCl [0.1 M]	Eau distillé
Dt brute	6.9	7.2
Dt-1100°C	6.9	6.5
Dt-Cu	8.0	8.1
Dt-Fe	8.8	9.8
Dt-Fe/Cu	9.1	8.9

Lorsque le milieu est acide, le $pH_e > pHi$

Les sites superficiels Si-OH captent un ion hydrogène selon la réaction suivante:



Donc la surface acquiert une charge positive, un maximum de cette charge est observé pour un $\text{pH} < 6$ pour la diatomite brute et calcinée et un $\text{pH} < 4$ pour les autres diatomites modifiés

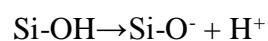
Lorsque $pH_e = pHi$,

Les proportions en $Si-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N), les valeurs de PCZs sont enregistré dans le tableau II.3.

Auteur de ce point (le domaine $6 < pHi < 10$ pour Dt-brute et Dt-1100°C et le domaine $4 < pHi < 10$ pour Dt-Fe, Dt-Cu et Dt-Fe/Cu), le pH demeure constant, ceci suggère que les diatomites a un pouvoir tampon.

Lorsque le milieu est basique, le $pH_e < pHi$

Les sites superficiels Si-OH libèrent des protons selon la réaction suivante:



Donc la surface a une charge négative, un maximum de cette charge est observé pour un $pH > 10$ pour tous les diatomites.

Les résultants obtenus sont comparés avec la littérature, (Wenhui Xiong et al, 2008) [5] ont trouvé les même resultats; $PCZ_{brute}=6.8$ et $PCZ_{Dt-Fe}=10$.

REFERENCE

- [1] Weidler, P. G. 1997. BET sample pretreatment of synthetic ferrihydrite and its influence on the determination of surface area and porosity. *J. Porous Mater.*, 4: 165-169.
- [2] Zhao, J., Huggins, F. E., Feng, Z., Huffman, G. P. 1994. Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation. *Clays. Clay. Miner.*, 42: 737-746.
- [3] Rhoton, F. E. and Bigham, J. M. 2005. Phosphate adsorption by ferrihydrite-amended soils. *Environ. Qual.*, 34: 890-896.
- [4] Glasauer et al, 200 Glasauer, S. M., Hug, P., Weidler, P. G., Gehring, A. U. 2000. Inhibition of sintering by Si during the conversion of Si-rich ferrihydrite to hematite. *Clays. Clay. Miner.*, 48: 51-56.
- [5] Wenhui Xiong, Jian Peng, Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent, *water research* 2008; 42: 4869–4877.
- [6] Y. S. Al-Degs et al, Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxydes modified diatomite. *Water Res*, 2001, 35.
- [7] W. Zheng, Z. Lin-Sheng, J. Zhao-Qian, Removal of brilliant green from aqueous solution using diatomite- attapulgitite composite nano-size adsorbent (Conference Paper), *Key Engineering Materials* 2010; 419-420: 525-528.
- [8] M. Lahlou, Elaboration de matériaux nanométriques supportés sur diatomite et étude des paramètres de contrôle pour l'élimination de certains polluants toxiques en milieux aqueux, Résumé d'une thèse doctorat, 2008.
- [9] M. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, S. Allen, 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.* 2005; 287: 6–13.
- [10] M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N. Ahmad, S.J. Allen, Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite, *J. Hazard. Mater.* 2007; 146: 316–327.
- [11] M.A.M. Khraisheh, Y.S. Al-degs, W.A.M. McMinn, Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite, *Chem. Eng. J.* 2004; 99: 177–184.
- [12] Reza Khalighi Sheshdeh, Mohammad Reza Khosravi Nikou, Khashayar Badii, Nargess Yousefi Limaee, Gelayol Golkarnarenji, Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014; 45: 1792–1802.
- [13] N. ROUAHNA , Synthèses et Caractérisations des Hydroxydes Doubles Lamellaires Mg-Al-CO₃. Adsorption des tensioactifs, these de magister, p24, 2008.
- [14] J. Lynch ; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caracterisation; 2eme edition (2001) 124-300.
- [15] Svetlana Ivanova, Formation de nanoparticules d'or supportees : De la preparation a la reactivite catalytique, these de doctorat, universite de Louis Pasteur, (2004).
- [16] J. GÓMEZ et al, Diatomite releases silica during spirit filtration, 2014 Elsevier.

- [17] Y. du, W. Chen, Y. Zhang, X. Guo, Study of co adsorption on perfect and defective pyrite (100) surfaces by density functional theory, *J. Natural Gas chemistry* 2011; 20 : 60-64.
- [18] Y. Wang, N. Herron, Nanometre-rigid semi-conductor clusters : Material synthesis, quantum size effects and photophysical properties, *J. Phys. Chemistry* 1991; 95:525-532.
- [19] Y. Zhu, Carbon –Based supercapacitors by Activation of graphene, *Science* 2011; 332:1537.
- [20] M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.N. Ahmad, Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite, *Water Research* 2005; 39: 922–932.
- [21] M. Sprynskyy, I. Kovalchuk, B. Buszowski. The separation of uranium ions by natural and modified diatomite from aqueous solution, *G. Hazardous Material* 2010; 181:700-707.
- [22] M. Loan, G ; Parkinson, M. Newman. J, Farrow. Iron oxy-hydroxide crystallization in a hydrometallurgical residue, *J. Crystal Growth* 2002; 235:482-488.
- [23] R.K. Kukkadapu, S. Fendorf, C. M. Hansel, S.G. Benner, J. Neiss, A. Dohnalkova, Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow, *Geochim Cosmochim* 2003; 67:2977-29923.
- [24] D.E. Janney, J.M. Couvley, P.R. Buseck, Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6- line ferrihydrite, *clay Miner* 2000; 48:111-119 et al, 2011.
- [25] Y. Pan, A. Brown, R. Brydson, Electron beam damage studies on 6- line ferrihydrite, *J. Phys. Conf. Ser.* 2006; 26:46-49.
- [26] S. Dehestani Athar, Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Using Copper-Zinc Mixed Oxide nanoparticles Supported on Diatomite, *J. Health Scope*, 2012.
- [27] A. Sari et al, Equilibrium, Thermodynamic.
- [28] R. Knoerr et al, Preparation of Ferric Oxide Modified Diatomite and its Application.
- [29] Ch. Chitour, *Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide*, volume 2 (1992).
- [30] N. Caliskan et al, 2011 [Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study, *J. Hazardous Materials*, 2011 Elsevier.
- [31] F. Heinroth et al, The Sears number as a probe for the surface chemistry of porous silicas: Precipitated, pyrogenic and ordered mesoporous silicas, *J. Microporous and Mesoporous Materials* 116, 2008, Elsevier.
- [32] Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N., The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manage* 2003; 69: 229–238.
- [33] Reyad A. Shawabkeh, Maha F. Tutunji, Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay, *Applied Clay Science* 2003; 24: 111–120.
- [34] Hongwen Yu, Bunshi Fugetsu, A novel adsorbent obtained by inserting carbon nanotubes into cavities of diatomite and applications for organic dye elimination from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials* 2010; 177: 138–145.
- [35] M. Kosmulski, Surface charging and points of zero charge, *Surfactant science series*, CRC Press 2009; 145: 1064.

- [36] Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Moreno-Castilla, C, 2001, Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J, Chem, Technol, Biotechnol*, 76 (12), 1209-1215.
- [37] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley, New York, NY 1995; third ed: 518–557.
- [38] J.P. Chen, M. Lin, Equilibrium and kinetic of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Res.* 2001; 35: 2385–2394.
- [39] A. Reffas; étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylon et bleu de méthylène sur des charbons actifs préparés à partir du marc du café, Thèse Doctorat en sciences 2010, université de Constantine, Mentouri.
- [40] J.S. Noh et al, 1989, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J, Colloid, Int, Sci*, 130 (1), 157-164.

***Etude de l'élimination des colorants
(VB et BM) par les diatomites en solution aqueuse***

L'objet de cette étude est de tester le pouvoir d'adsorption du bleu de méthylène et du vert brillant par les diatomites dans différentes conditions opératoires. Elle est focalisée sur deux parties principales: une étude cinétique et une autre étude portant sur l'isotherme d'adsorption à l'équilibre des deux colorants sur les diatomites.

III.1. LES MATERIAUX ETUDIÉS

Les diatomites étudiées sont au nombre de 5:

La diatomite brute (Dt-brute), la diatomite calcinée à 1100°C (Dt-1100°C), la diatomite imprégnée par le Fer (Dt-Fe), la diatomite imprégnée par le cuivre (Dt-Cu) et la diatomite imprégnée par les deux métaux (Dt-Fe/Cu).

III.2. LES COLORANTS ETUDIÉS

Dans ce travail on a utilisé deux colorants, le bleu de méthylène (99%, Fluka, MB) et le vert brillant (99%, Aldrich, BG).

III.2.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique de synthèse, il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

C'est un colorant bleu foncé utilisé notamment en médecine (colorant histologique, antiseptique, un antirhumatismal, il accélère la réduction des méthémoglobines). Il teint également le collagène des tissus en bleu et tache la peau durant plusieurs semaines (tampon d'encre sur la viande). Le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes. Le choix étudié répond aux critères suivants [1]:

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau (50 g.l⁻¹ pour l'eau et 10 g.l⁻¹ pour l'éthanol à 20°C)
- ✓ Tension de vapeur faible.

- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- ✓ Modèle de structure cationique.
- ✓ Température de fusion: il se décompose à 180°C.

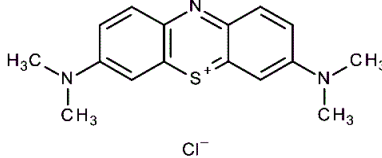
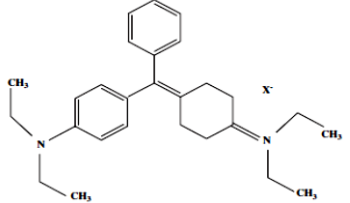
III.2.2. Vert brillant

Le colorant vert brillant (ou bien le Sulfate de N-(4-((4-(diéthylamino)phényl)hénylméthylène)-2,5- est un solide sous forme de cristaux métallique vert, est l'un des colorants cationiques les plus importants, il est employé en textile et dans l'impression de papier, tache biologique, agent dermatologique et médecine vétérinaire.

Le vert brillant cause plusieurs effets sur les êtres humains comprenant l'irritation à l'appareil gastro-intestinal, des brûlures d'œil, nausée et vomissement, irritation à la région respiratoire et irritation à la peau. Lorsqu'il est chauffé il se décompose à 210 degrés Celsius. Lors de sa décomposition thermique il génère des produits plus ou moins dangereux comme les oxydes de carbone, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote et l'ammoniac. [2] [3].

Les propriétés physicochimiques de ces deux colorants sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du vert brillant [4].

	Masse molaire	Longueur d'onde (nm)	Type	solubilité	Structure molaire
Bleu de méthylène	319.85	664	Colorant cationique	50 g·l ⁻¹ eau à 20 °C 10 g·l ⁻¹ éthanol à 20 °C	
Vert brillant	482.62	623	Colorant cationique	100 g·l ⁻¹ à 20 °C	

Les spectres d'absorption en UV-visible (Figure III-1) de BM et de VB ont été obtenus par un balayage spectral, entre 450 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100mg.L-1. Ces spectres montrent bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du BM (663nm) et du VB (624 nm).

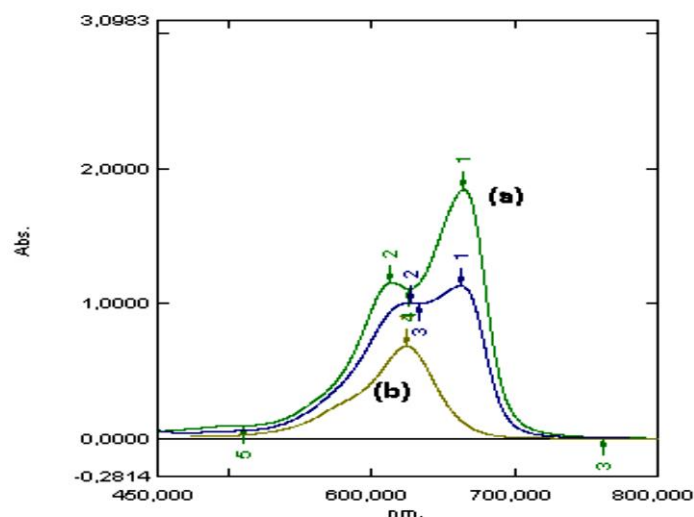


Figure III.1 : Spectres d'absorption en UV-visible de (a) BM et (b) VB.

Ces deux colorant ont des effets plus ou moins nocif sur la santé. Le VB, un colorant possède plusieurs risques sanitaires qui comprennent des brûlures aux yeux, une irritation de la peau, la toux et l'essoufflement, des nausées, des vomissements et de la diarrhée. [5]. Bien que pas fortement toxique, le BM peut avoir des effets nuisibles sur les êtres humains [6]. En raison de ces effets néfastes sur les être humains, il est nécessaire d'éliminer ces colorants de l'eau.

III.3 LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

II.3.1. Préparation des solutions des colorants

Les solutions des deux colorants ont été préparées en utilisant de l'eau fraîchement distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé des volumes de 1 litre de solution mère de colorant à une concentration de $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, inférieure à leurs solubilités maximales, dans des fioles sombres. Les solutions de faibles concentrations ont été préparées à partir d'une solution diluée à $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à $T=25^{\circ}\text{C} \pm 1$. L'adsorption de chacune des molécules colorantes étudiées est réalisée dans une série de petits flacons (ballon à fond plat) en verre de 100 mL.

Nous introduisons des masses ($m=0.05\text{g}$) d'adsorbant, auxquelles nous ajoutons un même volume (50 mL) de solution colorante de concentration donnée. Ces flacons fermés sont agité pendant un temps de contact qui varie de 3 à 24 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes

phases est supposé atteint. Par la suite, les solutions centrifugées sont analysés dans les mêmes conditions par UV-VIS, aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante (25 ± 1 °C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons. Pour l'ensemble des essais, les analyses sont répétées. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Des cuves en verre de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

II.3.2. Déroulements des expériences

Les expériences ont été réalisées en « mode batch », méthode de simple équilibre : Dans un ballon à fond plat de 100 ml de solution de colorant et en versant rapidement l'adsorbant ; le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 250 tours/minute, à une température ambiante (25 ± 1 °C) en utilisant **un agitateur multipostes**

III.4. ETUDE DE LA CAPACITE D'ADSORPTION DES DIATOMITES

Sur la figure III.2 nous avons présenté les histogrammes en rendement de l'élimination des deux colorants par les diatomites naturelle et modifiées

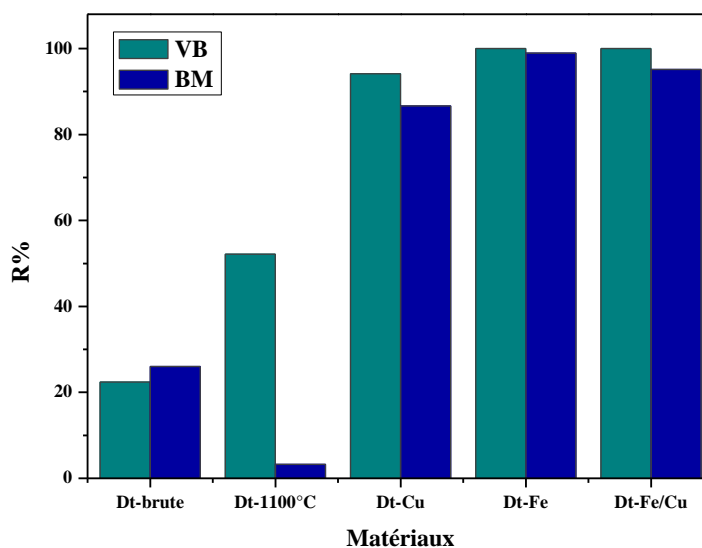
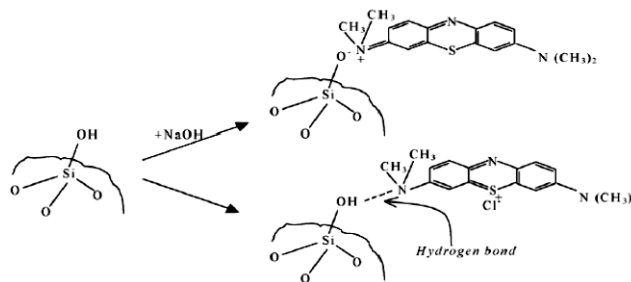


Figure III.2: La capacité d'adsorption des différents matériaux
($C_0=50\text{mg/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $t=5\text{h}$, $\text{pH}=7$, $V=50\text{ml}$, $m=50\text{mg}$).

D'après l'histogramme nous remarquons que la diatomite brute et la diatomite calcinée adsorbent peu par rapport aux diatomites modifiés.

Donc nous constatons que les diatomites modifiées montrent une efficacité dans l'élimination des colorants.

La capacité d'adsorption du bleu de méthylène est très faible pour la diatomite calcinée. Le mécanisme suivant montre que le bleu de méthylène se fixe sur la surface de la diatomite par des liaisons hydrogène [7]:



et comme la calcination élimine les groupements silanol Si-OH (élimination des molécules d'eau), on remarque une faible adsorption du BM sur Dt-1100°C.

III.5. INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES SUR L'ADSORPTION DES COLORANTS

Plusieurs paramètres physico-chimiques qui influent sur l'adsorption du VB et BM ont été étudiés :

- ✓ temps de contact,
- ✓ effet de pH,
- ✓ effet de la masse
- ✓ effet de la température
- ✓ effet de la concentration initiale,

Les expériences suivantes ont pour but d'optimiser et de déterminer les meilleures conditions de l'adsorption qui vont, considérablement, aider dans le développement de l'élimination de ces colorants à l'échelle industrielle.

III.5.1 . Le temps de contact

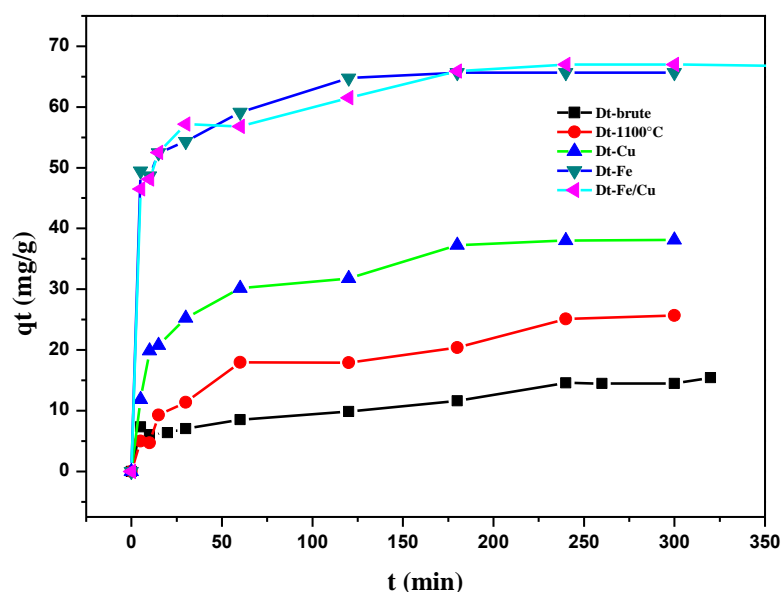


Figure III.3: La cinétique d'adsorption du VB sur diatomite naturelle, calcinée et modifiés ($m = 50\text{mg}$; $V = 50\text{ml}$; $C = 50\text{mg/l}$, $Vit = 200\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

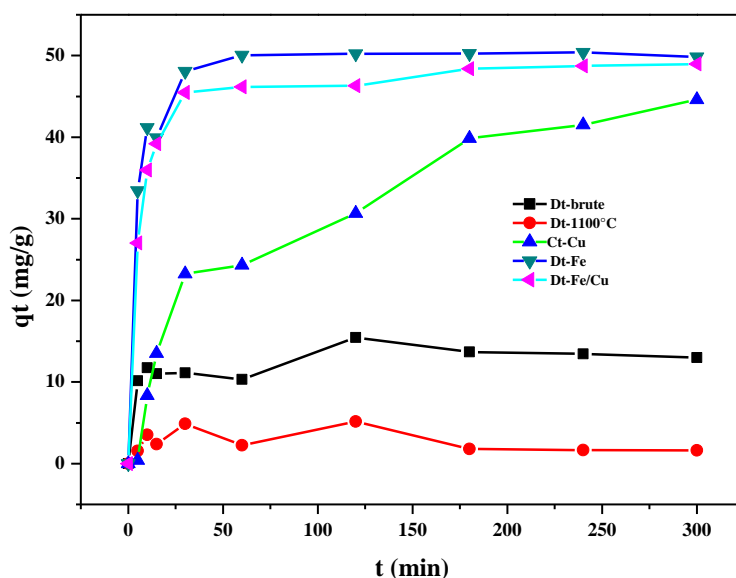


Figure III.4 : La cinétique d'adsorption du BM sur diatomite naturelle, calcinée et modifiés ($m = 50\text{mg}$; $V = 50\text{ml}$; $C = 50\text{mg/l}$, $Vit = 200\text{tr/min}$, $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

L'étude de l'effet du temps de contact pour l'élimination du VB et BM par les diatomites ($C_0 = 50\text{mg/g}$, $m = 50\text{g}$) (Fig. III.3) (Fig. III.4) a montré une adsorption rapide des colorants dans les 15 premières minutes et, par la suite, le taux d'adsorption diminue progressivement et l'adsorption atteint l'équilibre en environ 3 h pour les diatomites modifiés et plus pour la brute et calcinée.

Le but d'étudier le temps de contact est pour déterminer le temps nécessaire d'adsorption pour atteindre l'équilibre. Initialement, le nombre élevé de sites de surface vacants disponibles pour l'adsorption au cours de l'étape initiale rend possible et améliorer la vitesse de diffusion et de transfert. Après cette étape, probablement en raison de la saturation des pores et des sites de surface vacants et l'apparence de fortes forces de répulsion entre les molécules d'adsorbant sur les phases solides et masse en solution, conduit à une diminution du taux de diffusion et de la migration.

Les diatomites modifiés atteignent l'équilibre avant et plus rapide que la naturelle et calciné. Les capacités d'adsorption des diatomites pour le VB sont relativement plus grandes que celles du BM.

III.5.2 Cinétique en fonction du pH

a- Vert brillant

En système batch et pour chaque diatomites modifiées (Dt-Cu, Dt-Fe et Dt-Fe/Cu), on fait une cinétique dans les trois domaines de pH (acide, neutre et basique), on ajuste le pH initial de la solution mère du VB en utilisant les solutions de NaOH (0.1M) et HCl (0.1M) pour les différentes valeurs de pH étudiées (4, 7, 9). Les courbes sont présentées dans les figures (III.5), (III.6) et (III.7)

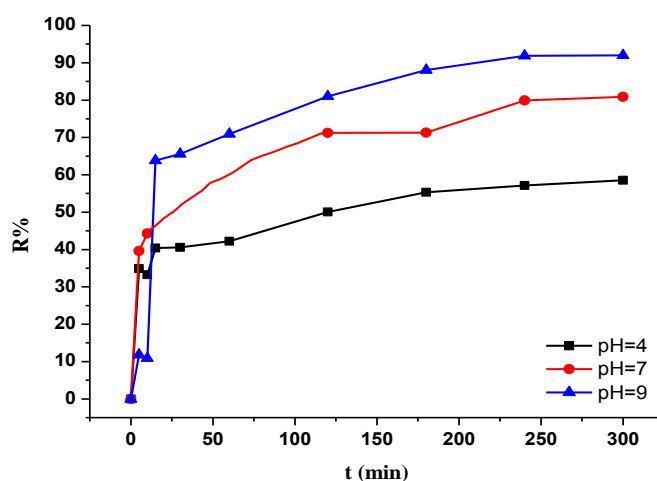


Figure III.5: La cinétique d'adsorption du VB sur Dt-Cu aux différents pH

($m = 50\text{mg}$; $V = 50\text{ml}$; $Vit = 200\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

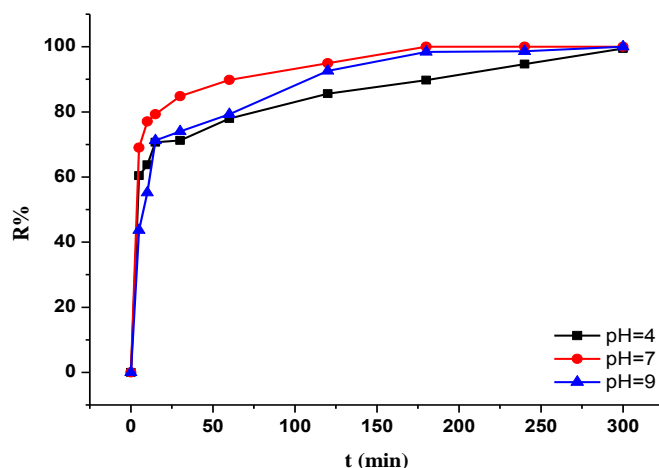


Figure III.6 : La cinétique d'adsorption du VB sur Dt-Fe aux différents pH ($m = 50\text{mg}$; $V = 50\text{ml}$; $Vit = 200\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

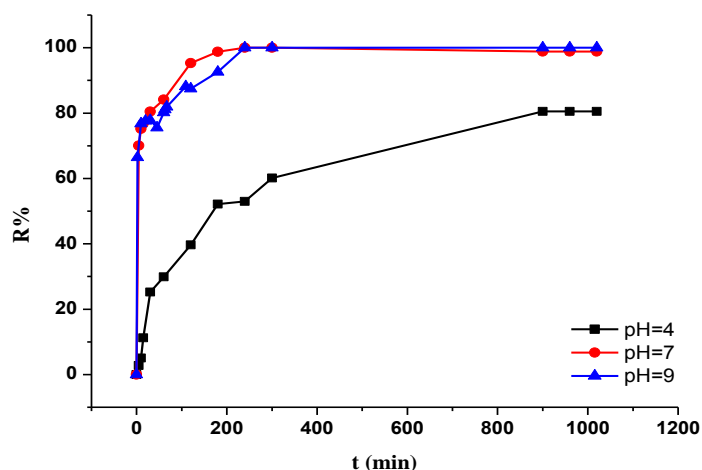


Figure III.7: La cinétique d'adsorption du VB sur Dt-Fe/Cu aux différents pH ($m = 50\text{mg}$; $V = 50\text{ml}$; $Vit = 200\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Le pH de la solution est un facteur déterminant l'adsorption des micropolluants. Suivant que la solution est acide ou basique le VB ne s'adsorbe pas de la même capacité. Les espèces acides ou alcalines peuvent modifier la chimie de surface de l'adsorbant, en réagissant sur les groupes de surface, et la forme de l'adsorbat. Ces modifications peuvent entraîner des changements significatifs de l'équilibre d'adsorption [8]. Les groupes fonctionnels présentent des interactions dépendant du pH de la solution et du PCZ qui conduisent à la transformation des sites actifs [9].

La valeur du pH influence la stabilité structurelle du vert brillant et, par conséquent, sa concentration [10]. Pour cette cause plusieurs expériences ont été effectuées sur des solutions sans et avec adsorbent.

Le vert Brilliant a tendance à être éliminé de la solution aqueuse malgré à blanc pour les valeurs de pH_i inférieure à 4 et supérieure à 9. L'effet de pH_i a été étudiée avec des solutions vierges de $C_0 = 20 \text{ mg/l}$. La solution a été maintenue pendant 3 h, après quoi l'absorbance de la solution a été déterminée et le pH finale a été mesuré. Les valeurs pH_f sont donc considérés comme les valeurs du pH à l'équilibre [11]. Le degré de variation de pH était petite dans les solutions de pH_i plus élevés en raison de leur pouvoir tampon plus élevé [12].

Il peut également être déduit à partir des figures : **III.6** et **III.7** de l'adsorption que l'élimination du vert Brilliant est maximale (100%) pour les diatomites Dt-Fe et Dt-Fe/Cu à pH 7 et 9. La capacité d'adsorption à pH 9 est légèrement inférieure à celle à pH 7 en raison de la présence de l'effet compétitive des ions OH^- à pH 9.

Pour la diatomite Dt-Cu, qui a un PCN égale à 8.1, on observe un maximum d'élimination à $pH=9$ égale à 91.98%.

b- Bleu de méthylène:

En raison des résultats trouvés précédemment (sensibilité de la structure du VB au variation du pH, l'effet compétitif des ions OH^-) et en raison:

- Des effets nuisibles sur la vie aquatique (le pH des eaux usées doit rester entre 6 et 8.5 pour protéger les organismes [13] [14].
- Des facteurs économiques à l'échelle industrielle (l'ajout du NaOH et HCl),
- et pour qu'on puisse comparer les résultats expérimentales avec le VB dans un domaine de pH convenable on a choisi un pH neutre ($pH=7$) pour le reste de ce travail

III.5.3. L'effet de la masse de l'adsorbant

Dans ce cas nous faisons varier la masse de l'adsorbant de 5 à 300 mg. On prend 50 mL de solution du BM/VB à un pH et concentration initiale bien défini, on ajoute la masse voulue, on met la suspension en agitation de 200 tr/min pendant le temps d'équilibre (3h) à une température fixe de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. La suspension est ensuite centrifugée et le surnageant est analysé à l'UV-visible.

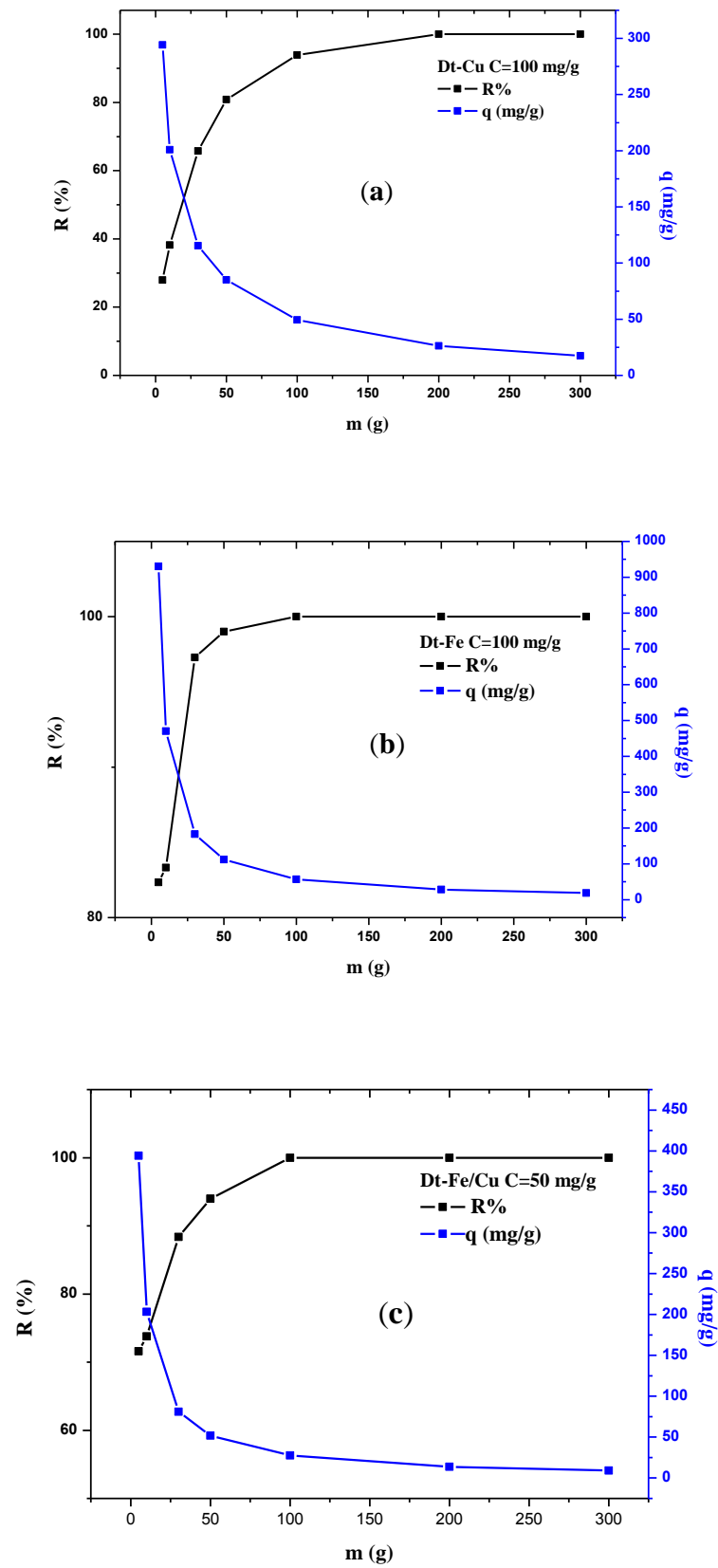


Figure III.8 : L'effet de masse des diatomites modifiées (a: Dt- Cu, b: Dt-Fe, c: Dt-Fe-Cu, pH=7, C=50mg/l, T=25±3°C, VB).

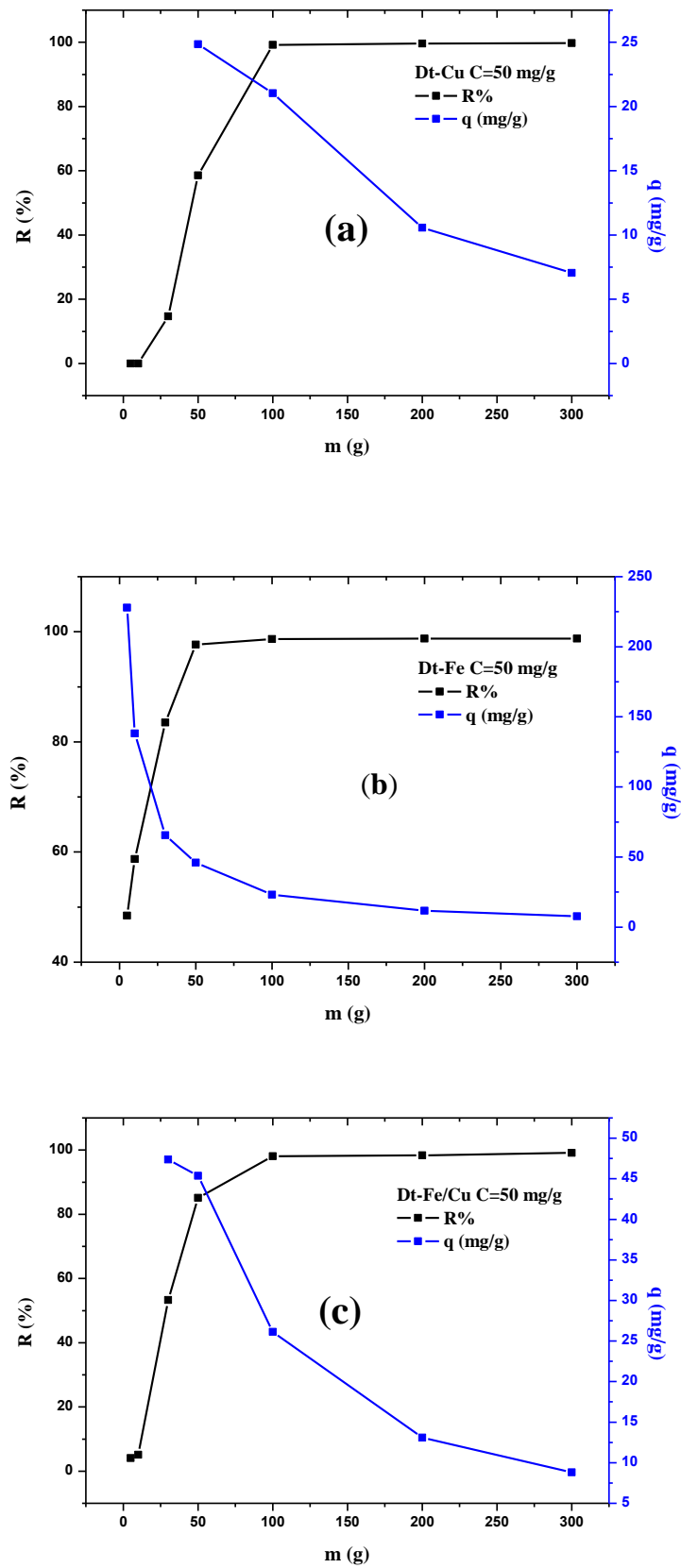


Figure III.9 : L'effet de masse des diatomites modifiées (a: Dt- Cu, b: Dt-Fe, c: Dt-Fe-Cu, pH=7, C=50mg/l, T=25±3°C, BM).

La masse de l'adsorbant est un paramètre important pour déterminer la capacité d'un adsorbant pour une quantité donnée de l'adsorbant dans des conditions d'expérience bien défini. En général, le pourcentage d'élimination de colorant augmente avec la dose d'adsorbant, où la quantité de sites de sorption à la surface de l'adsorbant augmente en augmentant la quantité de l'adsorbant. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption [15].

L'effet de la dose d'adsorbant donne une idée sur la capacité d'adsorption d'un colorant de s'adsorber à la plus faible quantité d'adsorbant d'un point de vue économique [16]

Sur les figures III.8 et III.9, nous avons représenté respectivement les variations des quantités adsorbées (exprimées en % d'élimination du colorant et en quantité adsorbé (mg/g)) des deux colorant VB et BM en fonction des masses de diatomites modifiée avec un temps de contact de 3 heures.

Nous constatons que les % de décoloration des solutions des deux colorants augmentent à mesure que la masse du diatomite modifiée augmente, jusqu'à la décoloration totale qui a lieu vers 0.05 g/l pour la Dt-Fe et 0.1 g/l pour les autres matériaux

III.5.4. L'effet de la température sur l'adsorption

La température est un paramètre très considérable dans le processus d'adsorption. Elle a deux effets importants :

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution.
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbat.

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur le processus d'adsorption, des expériences ont été réalisées à différente température (25, 35,45 et 55 \pm 5°C), avec une masse constante de *diatomite/diatomite modifiée* m=50 mg, un volume V= 50ml de la solution de chaque colorant, de concentration 100 mg/l pour le vert brillant et 50 mg/l pour le bleu de méthylène, à pH=7, le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse constante pendant trois heures.

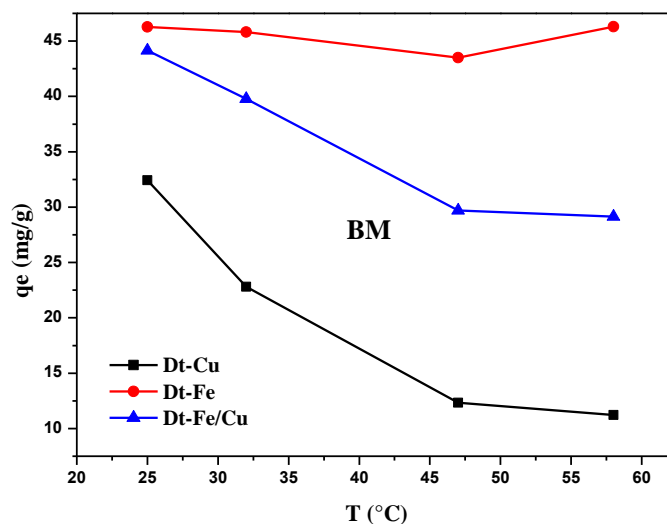


Figure III.10: L'effet de température (pH=7, C=47.06 mg/l, BM).

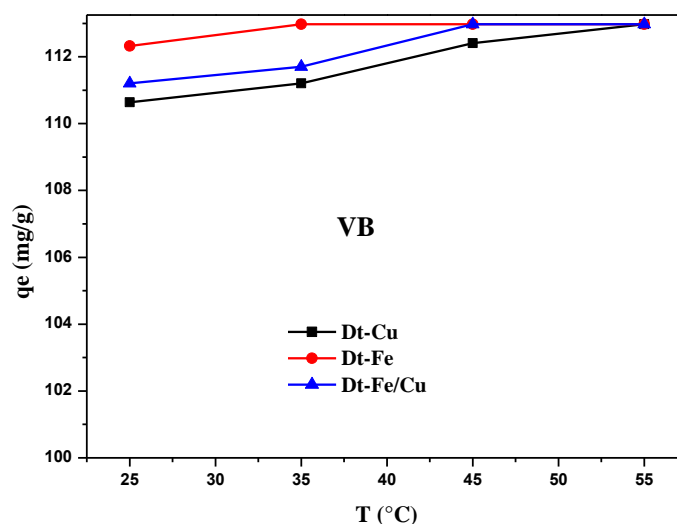


Figure III.11 : L'effet de température (pH=7, C=112.97mg/l, VB).

La figure (III.11) montre que l'augmentation de température est proportionnelle à la quantité de colorant adsorbée. La température influe sur le processus d'adsorption de deux manières principales. Du point de vue de la cinétique; l'augmentation de la température est connue pour augmenter la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbant dans la couche limite externe et dans les pores internes de la particule d'adsorbant, en raison de la diminution de la viscosité de la solution. D'autre part, avec l'augmentation de la température, la mobilité des ions VB augmente et les forces de retardement agissant sur les ions de diffusion diminue, en

augmentant ainsi la capacité d'adsorption de l'adsorbant [17]. L'augmentation observée de l'adsorption de colorant à la température indique que le processus était endothermique. En outre, étant donné que la température exerce un effet tel sur la cinétique de l'adsorption du VB sur les diatomites, le processus semblait être de nature chimique. En outre, au cours de la réalisation de ce travail on a observé que la chaleur a une influence sur la concentration initiale du vert brillant à blanc (sans adsorbant), pour vérifier cette influence on a chauffé une solution de VB d'une concentration initiale $C_0=112.97$ mg/l, après 1h on mesure la densité optique de la solution chauffée et on trouve que la concentration de la solution a diminué jusqu'à $C=63.01$.

Pour le BM (figure III.10), contrairement au vert brillant, le processus est exothermique et l'augmentation de la température défavorise l'adsorption.

III.5.5. L'effet du concentration initiale du colorant

Une étude a été réalisée sur l'influence de la concentration initiale de VB sur la quantité adsorbée sur les diatomites. Les expériences ont été effectuées à une dose d'adsorbant fixe (0,05 g pour 50 ml) à $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$ et à différentes concentrations initiales (C_0) durant 300 min comme un temps d'équilibre.

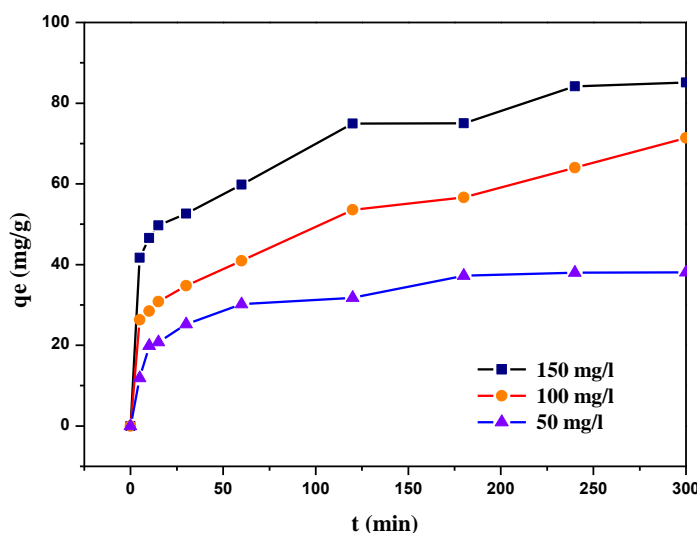


Figure III.12 : Cinétique d'adsorption sur Dt-Cu, en fonction de la concentration initiale du VB ($T^\circ = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $m = 50$ mg, $V = 50$ mL, Vit.ag. = 200 tr/min, $\text{pH}=7$).

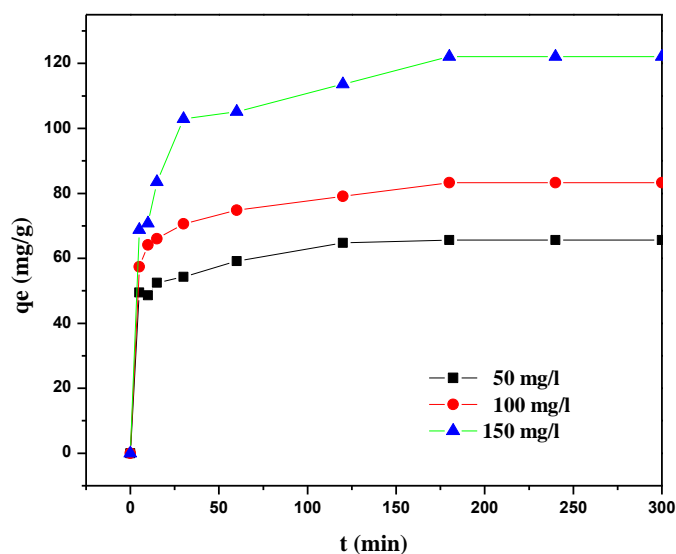


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption sur Dt-Fe, en fonction de la concentration initiale du VB ($T^\circ = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $m = 50$ mg, $V = 50$ mL, Vit.ag. = 200 tr/min, $\text{pH}=7$).

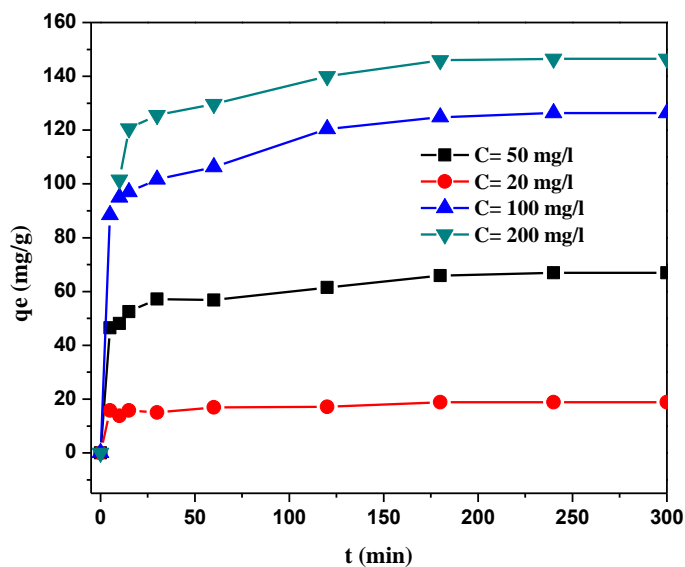


Figure III.14 : Cinétique d'adsorption sur Dt-Fe/Cu, en fonction de la concentration initiale du VB ($T^\circ = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $m = 50$ mg, $V = 50$ mL, Vit.ag. = 200 tr/min, $\text{pH}=7$).

La capacité d'adsorption est très dépendante de la concentration initial du colorant. Cet effet dépend de la relation immédiate entre la concentration de colorant et les sites disponibles sur la surface adsorbante. En général, le pourcentage d'élimination de colorant diminue avec une augmentation de la concentration initial, ce qui peut être dû à la saturation des sites d'adsorption.

D'autre part l'augmentation de la concentration du colorant initial provoque une augmentation de la capacité de l'adsorbant et cela peut être dû à la haute force motrice pour le transfert de masse à une forte concentration.[18].

Comme on peut le voir sur les Figure III.(12, 13, 14), pour tout les diatomites modifiées l'augmentation de la concentration initiale du colorant a conduit à une augmentation proportionnelle de la quantité de colorant adsorbée par unité de poids d'adsorbant.

III.5.6. Calculs des paramètres thermodynamiques

L'effet de la température sur l'adsorption du BM, nous permet d'accéder aux paramètres thermodynamiques telles que ΔG° , ΔH° et ΔS° .

Les paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° de l'adsorption du BM sur les diatomites modifiés sont calculés en utilisant l'équation de Van't Hoff [19]:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{III.2})$$

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Log} \left(\frac{q_e \cdot 1000}{C_e} \right) = -\frac{\Delta H^{\circ}}{2,303RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{2,303R} \quad (\text{III.4})$$

Avec :

R : la constante des gaz parfaits ($R= 8.314 \text{ J/ mol K}$), q_e : la quantité adsorbée (mg/g) et C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l).

A partir du graphe $\text{Log} (q_e \cdot 1000/C_e) = f(1/T)$ (Figure 15), on trouve des droites de pente $-\frac{\Delta H^{\circ}}{2,303R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^{\circ}}{2,303R}$. L'énergie libre de Gibbs peut être calculée pour chaque température à partir de la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{III.5})$$

Avec :

ΔH^0 : L'enthalpie (kJ/mol).

ΔS^0 : L'entropie en (J/mol. K).

T° est la température absolue

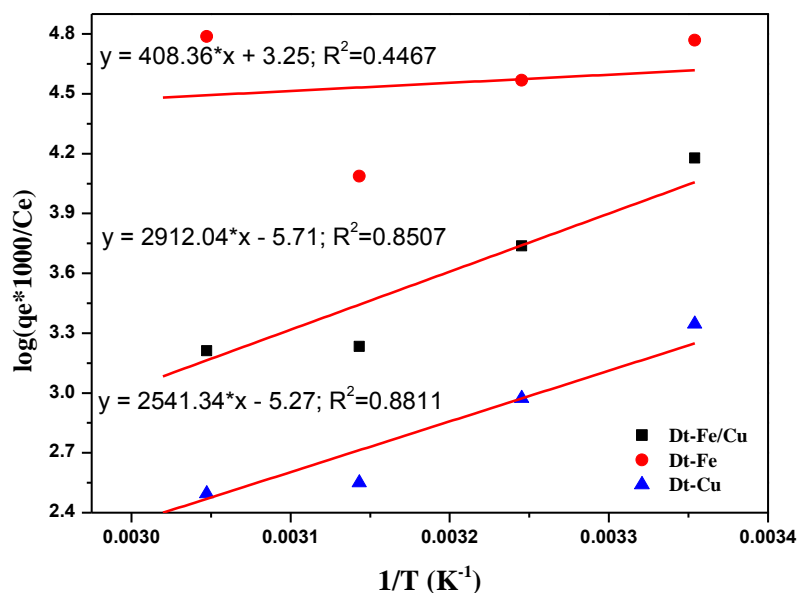


Figure III.15 : Représentation de l'équation de Van't Hoff.

Les résultats obtenus à partir de l'équation de Van't Hoff sont donnés sur le tableau III.3. D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas des diatomites modifiées. ΔG est négatif, le système est instable et l'adsorption se déroule spontanément quelque soit la température. En effet: $\Delta G < 0$ alors $\Delta H < T\Delta S$. Ce qui signifie que le terme entropique est plus grand que le terme enthalpique, donc l'entropie du système augmente, ce qui est la condition, pour qu'une réaction s'effectue spontanément.

L'enthalpie libre est négative, ce qui implique que le processus de l'adsorption est exothermique ainsi qu'une température plus élevée défavorise l'adsorption. ΔS^0 est positive dans le cas de Dt-Fe, cela veut dire que l'ordre augmente en phase d'adsorbée. Le tableau III.3 montre aussi que les valeurs absolues des différents paramètres thermodynamiques sont peu élevées, ce qui montre que l'adsorption du BM sur les diatomites est un processus physique, l'adsorption se fait par interactions électrostatiques.

Tableau III.2 : Les différents paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du BM sur les diatomites modifiées.

Dt-Fe/Cu				
T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol.K)	R²
298.15			-23.16	
308.15	-55.76	-109.33	-22.07	0.851
318.15			-20.98	
328.15			-19.88	
Dt-Cu				
T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol.K)	R²
298.15			-18.55	
308.15	-48.66	-100.99	-17.54	0.881
318.15			-16.53	
328.15			-15.55	
Dt-Fe				
T(K)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (J/mol.K)	R²
298.15			-96.73	
308.15	-78.19	62.19	-97.35	0.744
318.15			-97.97	
328.15			-98.60	

III.6. MODELISATION DES RESULTATS DE L'ADSORPTION

III.6.1. Modélisation de la cinétique

L'étude de la cinétique d'adsorption du BM et VB par les diatomites nous donne des informations essentielles pour l'utilisation de ce matériau dans les différents domaines cités précédemment (chapitre I).

Pour connaître le mécanisme de l'adsorption nous avons adopté quatre modèles de cinétique : (Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse ont été examinés)

- ✓ Modèle de pseudo-premier-ordre.
- ✓ Modèle de pseudo-second-ordre.
- ✓ Modèle d'Elovich.
- ✓ Modèle de la diffusion intraparticulaire.

A. Le modèle de pseudo-premier-ordre (ppo) [20]

La constante de vitesse d'adsorption du BM et VB est déterminée à partir de l'équation de pseudo-premier-ordre dont l'expression est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{(III.6)}$$

Où

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM et VB sur les diatomites (min^{-1}).

q_e : quantité du BM et VB adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité du BM et VB adsorbée à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

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

On fait la modélisation de cette équation avec les données expérimentales on obtient les courbes suivantes:

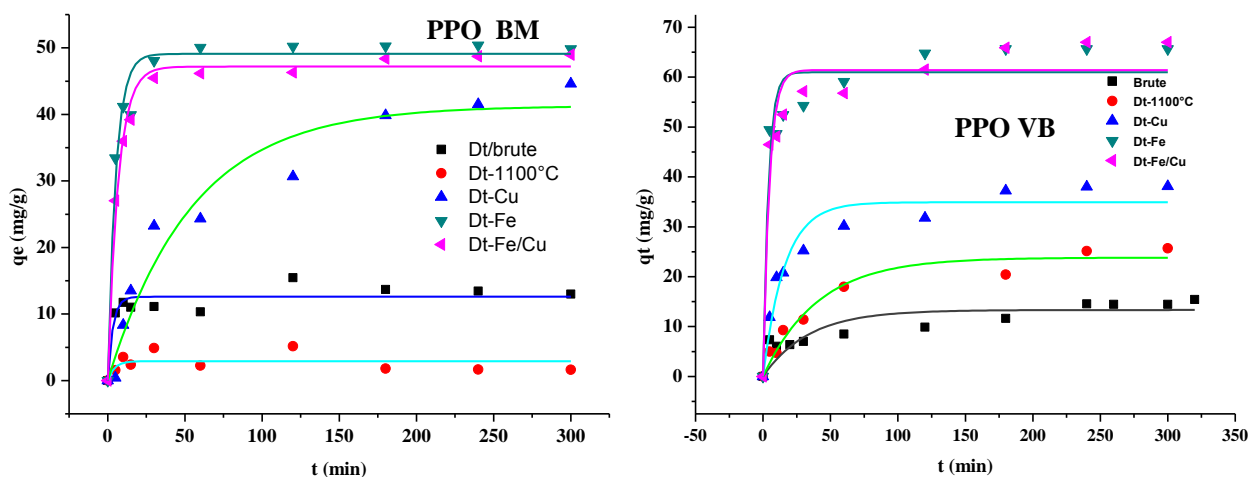


Figure III.16: Représentation de pseudo premier ordre non linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (III.8)$$

En traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

B. Le modèle de pseudo-second-ordre (ps0) [20]

Il est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [21]

Le modèle de pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (III.9)$$

Où

k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption en $g.mg^{-1}.min^{-1}$.

q_t : quantité adsorbée au temps t en mg/g.

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g.

t : temps de contact en min.

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en mg /g.min.

Après intégration on obtient :

$$q_t = \left(1 - \frac{1}{k_2 q_e^2 t + 1} \right) \quad (III.10)$$

En traçant cette équation, en faisant modéliser les donnée expérimentale on obtient:

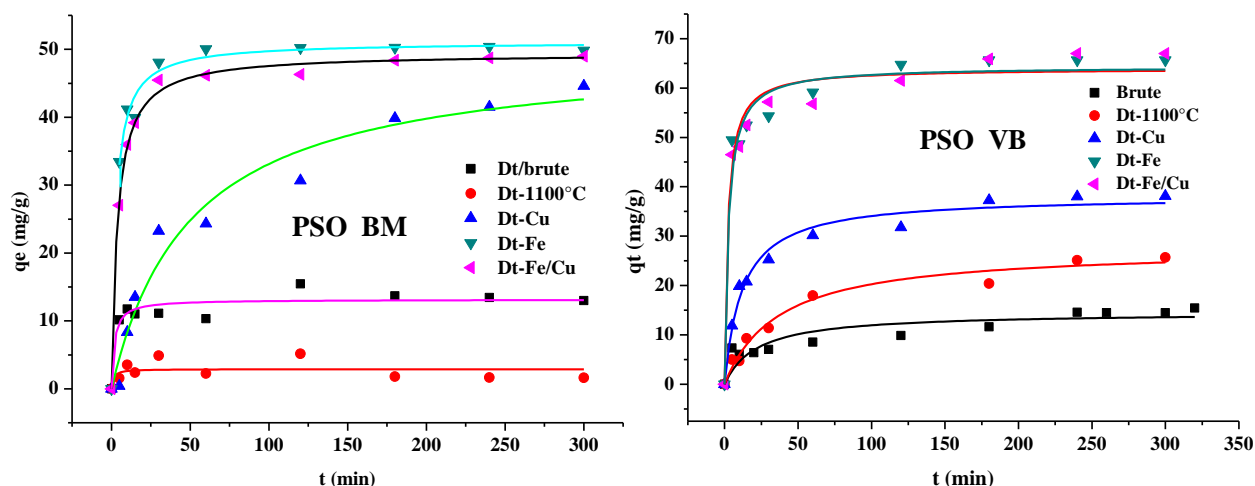


Figure III.17.a : Représentation de modèle pseudo-second-ordre non linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

En traçant $t/q_t = f(t)$ on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

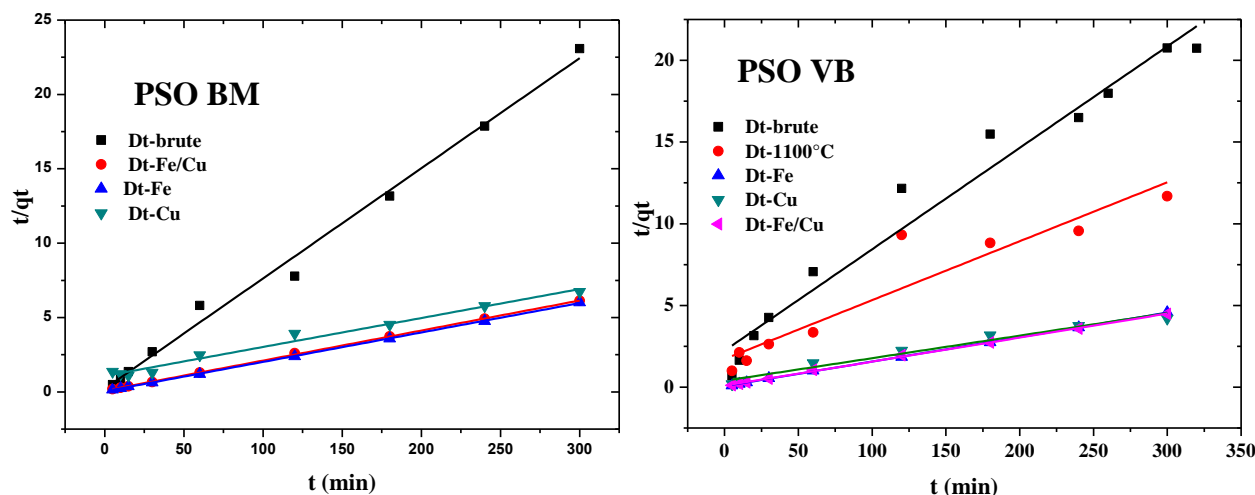


Figure III.17.b : Représentation de modèle pseudo-second-ordre linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).

C. Le modèle d'Elovich [22]

Le troisième modèle utilisé est le modèle d'Elovich donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \tag{III.12}$$

Tels que α est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β est la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation, on suppose que $1 \ll \alpha \beta t$ et en appliquant les conditions aux limites $q_t = 0$ à $t = 0$ l'équation devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \tag{III.13}$$

En traçant $q_t = f(t)$ on obtient les courbes suivantes:

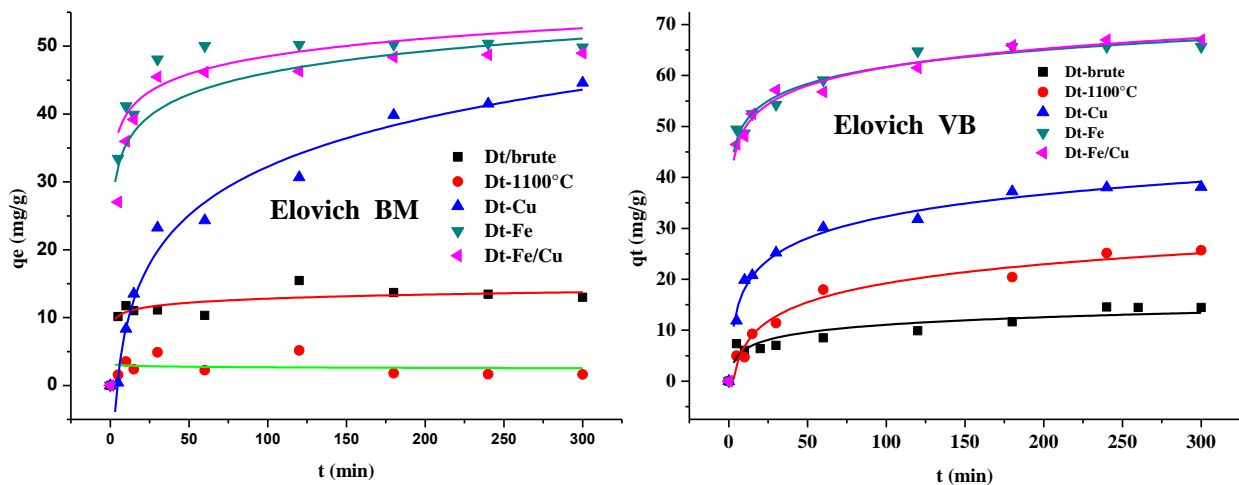


Figure III.18 : Représentation de modèle d'ELOVICH non linéaire du VB et BM (pH=7, T=25°C, V=50ml, m=50mg, v=250 tr/min, C≈ 50mg/l).

En traçant $q_t = f(\ln(t))$ on peut déterminer les valeurs de α et β .

Plus le facteur de corrélation est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [23].

D. Le modèle de diffusion intraparticule

C'est le modèle de Weber et Morris [24] [25], il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad \text{(III.14)}$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

k_i : la constante de diffusion intraparticule (mg/(g.min^{1/2}),

c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées,

La valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande, plus l'effet de la couche limite est important. Cependant, dans les premières phases de contact (entre 0 et 5 min), le système peut être simplifié en supposant que la concentration de l'adsorbat en surface est nulle (diffusion externe pure et une diffusion intra particule négligeable).

Selon le modèle de diffusion intra particule, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra particule est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intra particule est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption [26] [27]. Lorsque les courbes $q_t = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intra particule n'est pas la seule vitesse limitant l'étape. Dans ce cas, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler la vitesse d'adsorption, qui s'ajoute à la diffusion intra particule.

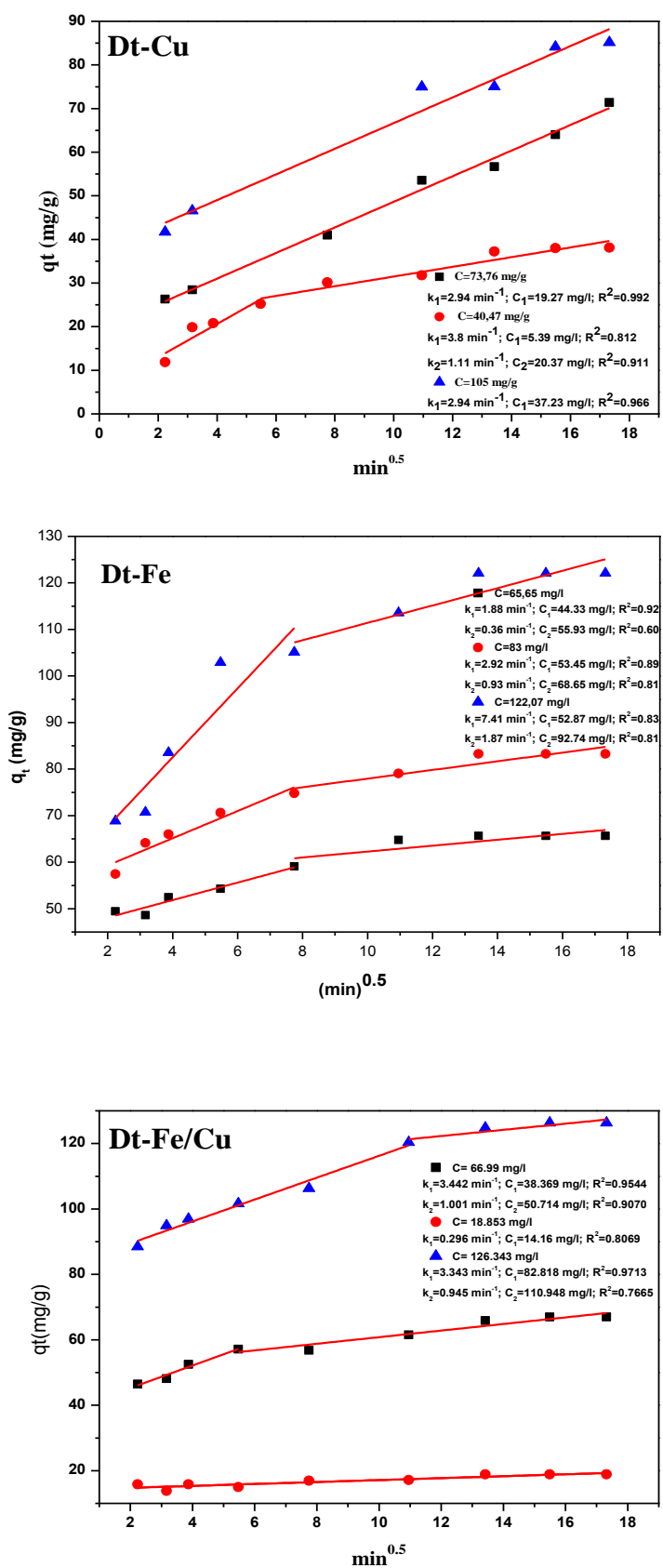


Figure III.19 : Représentations de modèle de diffusion intraparticulaire pour le VB.

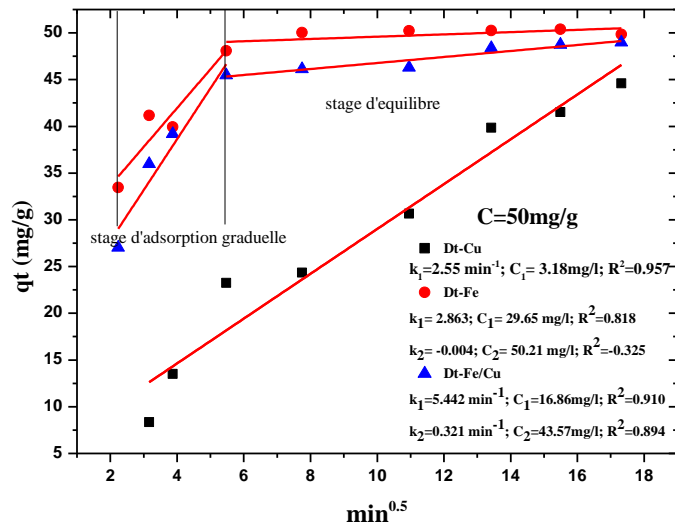


Figure III.20 : Représentation de modèle de diffusion intraparticulaire pour le BM.

Le choix du meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation. un modèle ayant le facteur de corrélation le plus élevée est le modèle favorable pour l'étude du processus d'adsorption

Comme il est montré sur les tableaux III.4 en comparant les différent facteur de corrélation des modèles (le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'Elovich et le modèle de la diffusion intra-particulaire), nous constatons que le meilleur modèle qui représente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo-second ordre, donc ce modèle est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du VB et BM sur tous les diatomites avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$ pour la plus part des cas. Ce modèle préconise l'adsorption par interaction de charges entre l'adsorbant et l'adsorbat. En plus, les valeurs des quantités adsorbées expérimentales sont en accord avec les valeurs calculées. d'autres chercheurs ont également montré que la loi de la vitesse de pseudo second ordre permet de vérifier avec un bon accord l'adsorption du BM et du VB [24], [28], [29], [30].

A cause de la porosité de la diatomite le modèle de la diffusion intraparticulaire est prévu. Dans ce travail, ce modèle est basé sur des théories qui ont été développés par Weber et Morris. Les figures III.19, III.20 presque de tous les échantillons montrent que le tracé de la quantité adsorbée (qt) en fonction du temps ($t^{0.5}$) donne deux paliers linéaires séparées qui confirment que la diffusion intra particule n'est pas le seul processus appliqué dans ce système. Il a été suggéré que la première à la diffusion intra particule et la deuxième à un équilibre (ou bien une réaction chimique). (Mohammad A. Al-Ghouti et al, 2009) [31] ont étudié l'élimination du BM sur une diatomite jardinière et ont trouvé que le processus est contrôlé par la diffusion intra particule et obéir à simulé par le modèle de pseudo second ordre

Dans les figures III.19, III.20 on remarque que la Dt-Cu, à des concentrations relativement grandes, présente un seul palier ce qui signifie que l'équilibre n'est pas encore atteint.

CHAPITRE III

Tableau III.3 : Résultats des modèles de PPO, PSO et d'ELOVICH linéaire et non linéaire des cinétiques d'adsorption du VB sur les diatomites

		Vert Brillant									
		Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre			Elovich			
		<i>Linéaire</i>									
	C ₀ (mg/l)	q _{e, exp} (mg/g)	q _{e, calc} (mg/g)	K _J (min ⁻¹)	R ²	q _{e, calc} (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²	α (mg/g.min)	β(g/mg)	R ²
Diatomite brute	68.08	14.4559	14.28	19.24*10 ⁻³	0.719	16.11	16.89*10 ⁻³	0.965	3.313	0.44	0.802
Diatomite 1100 °C	49.2	25.6742	23.7525	12.21*10 ⁻³	0.787	27.7325	0.756*10 ⁻³	0.886	1.87	0.1992	0.859
Diatomite Cu	40.47	38.0976	30.996	0.0219	0.927	39.90	1.585*10 ⁻³	0.996	11.53	0.16	0.977
	73.76	71.3951	52.71	8.01*10 ⁻³	0.944	72.46	0.485*10 ⁻³	0.967	17.50	0.096	0.917
	105	85.14	60.34	0.0146	0.868	86.36	0.999*10 ⁻³	0.993	0.094	93.42	0.984
Diatomite Fe	65.65	65.648	28.56	28.8*10 ⁻³	0.870	66.75	3.36*10 ⁻³	0.999	18835.08	0.209	0.949
	83.26	83.25	31.16	18.74*10 ⁻³	0.686	84.60	2.45*10 ⁻³	0.999	12910.0017	0.157	0.987
	122.07	122.07	77.49	1.42*10 ⁻³	0.370	125.31	1.04*10 ⁻³	0.999	343.88	0.0702	0.948
Diatomite Fe-Cu	66.99	66.99	26.71	0.0016*10 ⁻³	0.822	64.68	0.013	0.999	48.22*10 ⁴	0.27	0.812
	18.853	18.85	5.785	0.012	0.326	15.90	5.54*10 ⁻³	0.998	1.38*10 ¹⁷	2.72	0.095
	126.34	126.34	53.635	0.019	0.895	125.47	2.20*10 ⁻³	0.999	29.25	0.134	0.876
		<i>Non linéaire</i>									
Diatomite brute	68.08	14.4559	13.32	0.02964	0.69845	14.55685	3.13*10 ⁻³	0.792	11.52	0.16	0.881
Diatomite 1100 °C	49.2	25.6742	23.82	0.02461	0.959	27.65915	0.99*10 ⁻³	0.973	19.51*10 ³	0.21	0.971
Diatomite Cu	73.76	71.3951	34.92	0.06252	0.929	38.16366	2.18*10 ⁻³	0.977	6.59*10 ³	0.19	0.989
Diatomite Fe	65.65	65.648	60.98	0.24878	0.914	63.96405	6.84*10 ⁻³	0.966	3.32	0.44	0.994
Diatomite Fe-Cu	66.99	66.99	61.42	0.21065	0.924	64.33748	5.86*10 ⁻³	0.972	2.03	0.18	0.995

CHAPITRE III

Tableau III.4 : Résultats des modèles de PPO, PSO et d'ELOVICH linéaire et non linéaire des cinétiques d'adsorption du BM sur les diatomites

		Bleu de Méthylène									
		Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre			Elovich			
		<i>Linéaire</i>									
	C ₀ (mg/l)	q _{e, exp} (mg/g)	q _{e, calc} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _{e, calc} (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²	α (mg/g.min)	β(g/mg)	R ²
Diatomite brute	52.55	15.673	4.1371	8.36*10 ⁻³	0.618	13.4971	25.03*10 ⁻³	0.992	24082.15	1.16	0.447
Diatomite 1100 °C	49.80	1.6147	0.3798	38.85*10 ⁻³	0.909	1.618	36.08*10 ⁻³	0.941	-1.4*10 ⁻¹³	-8.52	-0.126
Diatomite Cu	51.48	44.6076	39.89	10.86*10 ⁻³	0.965	50.73	0.3798*10 ⁻³	0.981	2.4843	0.098	0.967
Diatomite Fe	50.92	50.39	6.97	0.015	0.423	50.55	0.01	0.999	15.09*10 ³	0.266	0.785
Diatomite Fe-Cu	51.48	48.97	16.38	0.018	0.852	49.50	4.728*10 ⁻³	0.999	1.08*10 ³	0.22	0.822
		<i>Non linéaire</i>									
Diatomite brute	52.55	15.673	12.59347	0.30	0.860	13.14	0.042	0.890	23.93*10 ³	1.16	0.912
Diatomite 1100 °C	49.80	1.6147	2.91015	0.23	0.263	2.89	0.329	0.224	-1.43*10 ⁻¹³	-8.52	0.221
Diatomite Cu	51.48	44.6076	41.28591	0.02	0.947	49.80863	0.4*10 ⁻³	0.966	2.15	0.10	0.970
Diatomite Fe	50.92	50.39	49.0984	0.19	0.970	51.08331	0.007	0.942	12.79*10 ³	0.26	0.984
Diatomite Fe-Cu	51.48	48.97	47.18438	0.15	0.987	49.38825	0.005	0.996	1.09*10 ³	0.22	0.963

III.6.2. L'isotherme d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_i) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (C_e). L'isotherme renseigne sur la capacité de rétention des adsorbants vis à vis d'une molécule particulière. La forme de l'isotherme peut aider à établir la nature du phénomène de l'adsorption.

Dans cette étude, en faisant varier la concentration du BM et VB de 10 jusqu'à 250 mg/l et de 10 jusqu'à 420 mg/l respectivement, le temps de contact a été fixé à 3h, au bout du quel l'équilibre est atteint.

La figure III.26 représente les isothermes d'adsorption des différents matériaux avec les deux colorants avant modélisation

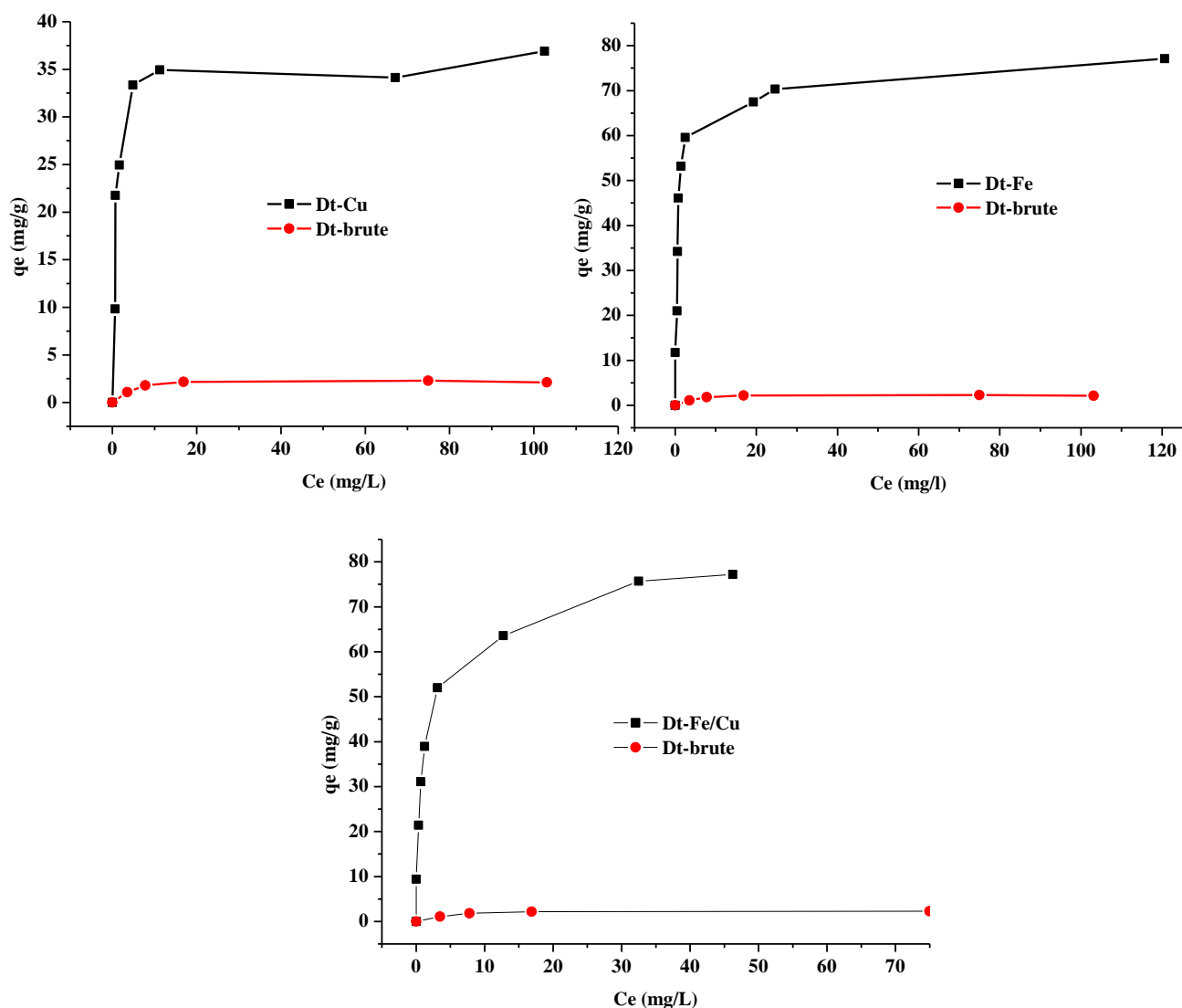


Figure III.21.a : Graphes montrant les isothermes d'adsorption du BM sur les diatomites modifiées ($t=3h$; $T=25^{\circ}C$; $m=50mg$; $V=50ml$; $pH=7$)

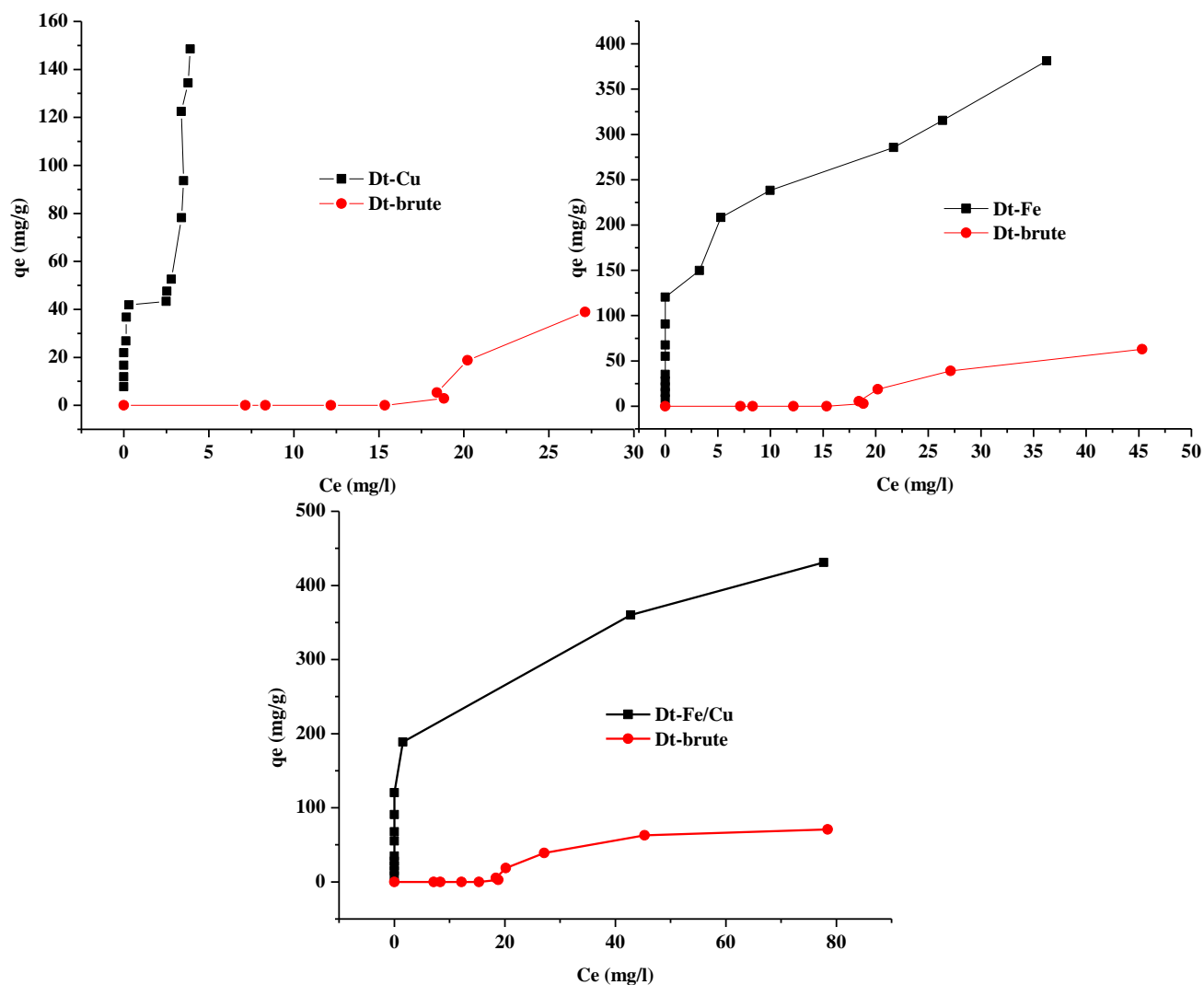


Figure III.21.b : Graphes montrant les isothermes d'adsorption du VB sur les diatomites modifiées ($t=3h$; $T=25^{\circ}C$; $m=50mg$; $V=50ml$; $pH=7$)

Selon la classification de (Giles et al, 1997) [32] les isothermes des diatomites brute, calciné et modifiées sont de type-L. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé, les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant. Cette forme d'isotherme est à rapprocher du modèle de Langmuir.

Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont 40, 160.5, 381.2 et 431.1mg/g dans le cas du VB et 2.1, 36.9, 77.1 et 77.2 mg/g dans le cas du BM respectivement pour la brute, Dt-Cu, Dt-Fe et Dt-Fe/Cu.

Les capacités d'adsorption maximales de quelques autres travaux sur l'élimination du VB et BM sur différent adsorbants sont résumées dans le tableau III.5 et sur autres types de diatomites modifiées dans le tableau III.6

Tableau III.5 : comparaisons des capacités d'absorption des VB et BM avec différents autres adsorbants

colorant	Adsorbent	Q_{max} (mg/g)	référence
VB	Rice husk ash	26	[10]
	Kaolin	65	[33]
	Red clay	125	[34]
	NaOH treated saw dust	58	[5]
	Surfactant modified alumina	168	[35]
	Bagasse fly ash	116.28	[36]
BM	Kaolin	65.42	[33]
	AC-Walnut shell	3.53	[37]
	Fe(III)/Cr(III) hydroxide	22.8	[38]
	Banana peel (raw)	20.8	[39]
	Sawdust	30.11	[40]
	Charbon actif	39.09	[40]

Tableau III.6 : Comparaison, avec la littérature, de l'adsorption du VB et BM sur la diatomite d'autres travaux

colorant	Adsorbent	Q_{max} (mg/g)	Référence
VB	diatomite- attapulgite	-	[41]
BM	Diatomite modifié par des nanotubes de carbone	159.31	[42]
	diatomite jordanienne traité par Le chlorure de manganèse et l'hydroxyde de sodium [6M]	126.7	[24]
	diatomite jordanienne non traité	198	[43]
	Diatomite (omanais, jordanienne) traité par H ₂ SO ₄ [5M]	126.6	[7]
	diatomite jordanienne brute	81.09	[30]
	diatomite jordanienne calciné à 980°C	19.42	[30]

Comme on peut le voir, la présente étude est supérieure à la littérature signalés précédemment en terme de capacité d'adsorption plus élevée.

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales de l'isotherme (voir chapitre I). Les modèles à trois paramètres (Langmuir, Freundlich et Toth) sont représentés sur les figures (III.22, III.23, III.24).

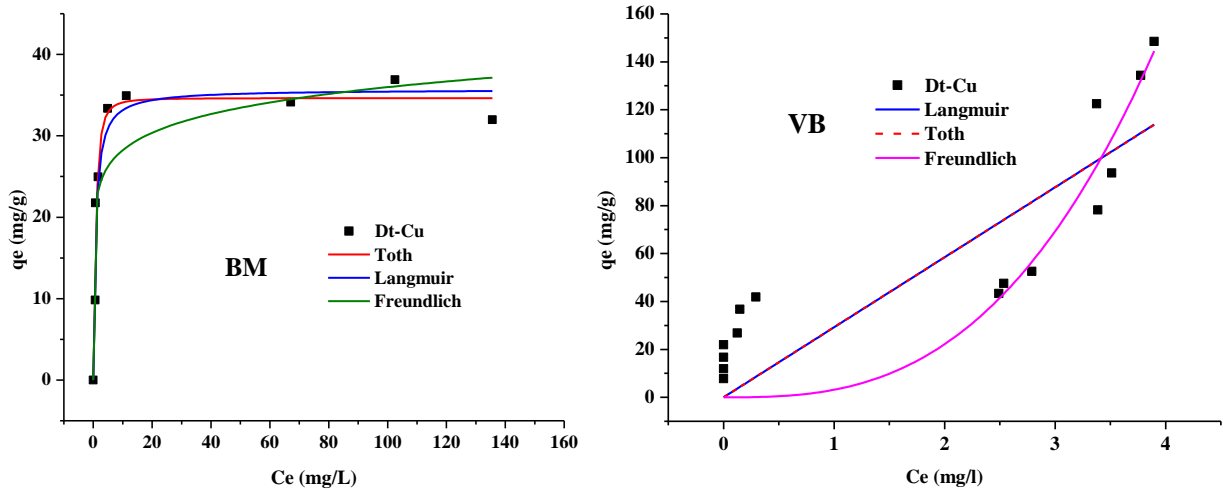


Figure III.22 : Graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de VB et BM sur Dt-Cu.

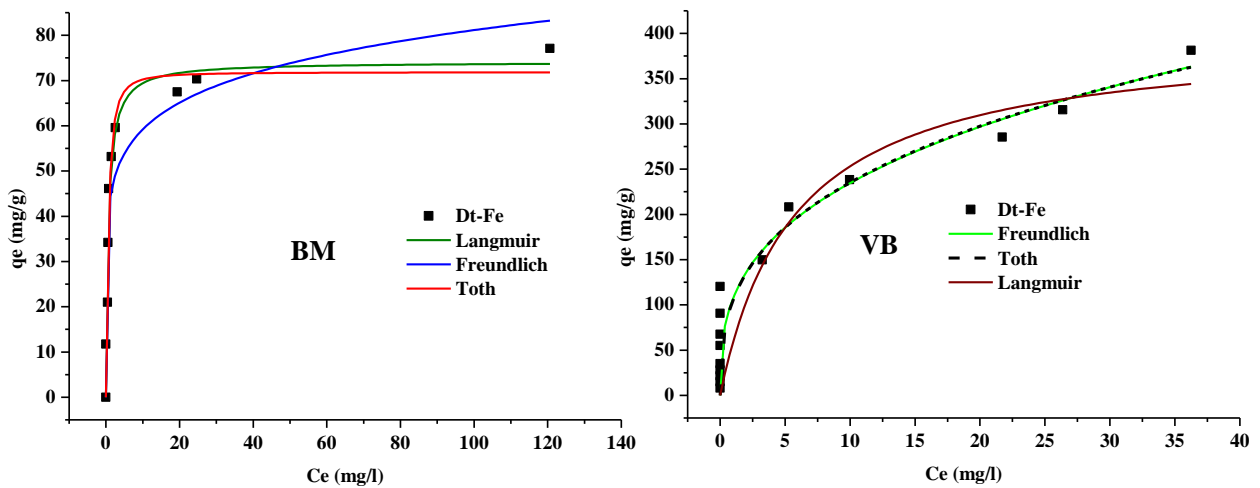


Figure III.23 : Graphes montrant la transformation non linéaire de l'isotherme d'adsorption de VB et BM sur Dt-Fe.

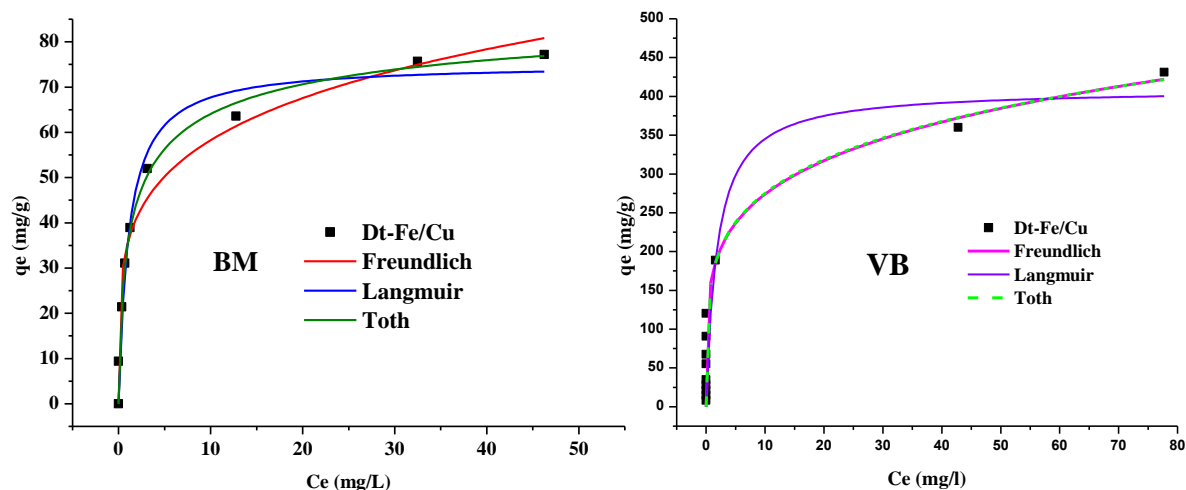


Figure III.24 : Graphes montrant la transformation non linéaire de l’isotherme d'adsorption de VB et BM sur Dt-Fe/Cu.

Les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir des modèles linéaires et non linéaires sont représentés dans les tableaux (III.7, III.8).

Tableau III.7 : Les résultats de la modélisation des isothermes d’adsorption de VB sur Dt-Cu, Dt-Fe, et Dt-Fu/Cu

			Vert Brillant		
			Diatomite Cu	Diatomite Fe	Diatomite Fe-Cu
Modèles linéaires	Langmuir	q_{max} (mg/g)	95.33	336.7	724.64
		K_L (mg/l) ⁻¹	2.3787	0.8866	0.218
		R²	0.6057	0.9651	0.9674
	Freundlich	n_f	0.3256	0.3145	0.3675
		K_f	57.21	107.55	155.69
		R ²	0.5500	0.9632	0.9674
	Temkin	B (J/mol)	21.1125	76.0331	113.24
		K_{Tem} (l/g)	24.56	2.1079	1.85
		R ²	0.3914	0.9304	0.7076
Modèles non linéaires	Langmuir	q_{max} (mg/g)	$33.28 \cdot 10^3$	398.66	409.79
		K_L (mg/l) ⁻¹	$8.78 \cdot 10^{-5}$	0.17	0.53
		R ²	0.674	0.815	0.821
		χ^2	687.87	2770.02	3510.94
	Freundlich	n_f	2.81	2.33	0.21
		K_f	3.16	107.36	168.61
		R ²	0.778	0.824	0.830
		χ^2	467.67	2645.61	3332.30
	Toth	q_{max} (mg/g)	$1.49 \cdot 10^9$	2.99	4.09
		K_{Th} (mg/l) ⁿ	674.7	0.55	0.28
		R ²	0.37	0.809	0.8112
		χ^2	745.7	2866.02	3705.37
	n_{Th}	0.37	0.03	0.017	

Tableau III.8 : Les résultats de la modélisation des isothermes d’adsorption de BM sur Dt-Cu, Dt-Fe, et Dt-Fu/Cu

		Bleu de Méthylène			
		Diatomite Cu	Diatomite Fe	Diatomite Fe-Cu	
Modèles linéaires	Langmuir	q_{max} (mg/g)	29.15	90.99	99.01
		K_L (mg/l) ⁻¹	-0.1333	0.1788	0.164
		R^2	0.9567	0.9127	0.662
	Freundlich	n_f	0.1502	0.1589	0.2612
		K_f	20.87	41.1980	32.15
		R^2	0.3991	0.6078	0.6755
	Temkin	B (J/mol)	3.7622	8.5622	16.1171
		K_{Tem} (l/g)	546.35	163.8779	7.01
		R^2	0.3364	0.6334	0.3774
Modèles non linéaires	Langmuir	q_{max} (mg/g)	35.7	74.1	75.18
		K_L (mg/l) ⁻¹	1.30	1.48	0.90
		R^2	0.923	37.0	0.954
		χ^2	12.62	0.947	28.59
	Freundlich	n_f	0.11	0.14	0.21
		K_f	35.7	43.2	35.59
		R^2	0.923	0.868	0.946
		χ^2	12.62	91.66	34.19
	Toth	q_{max} (mg/g)	34.64	71.85	92.32
		K_{Th} (mg/l) ⁿ	1.58	0.943	0.585
		n_{Th}	1.75	1.45	0.482
		R^2	0.925	0.943	0.967
		χ^2	12.22	39.20	20.42

D’après les tableaux (III.7 et III.8), le meilleur modèle de trois paramètres pour la représentation des résultats est le modèle de Langmuir pour le VB et **Toth** pour BM.

L’étude de l’adsorption du BM et du VB en fonction des différents paramètres sur les différents supports nous permet de conclure que :

L’adsorption est favorable en milieu **Basique**, donc une grande attraction entre l’adsorbant et l’adsorbant.

Le pourcentage d’élimination augmente avec l’augmentation de la masse de l’adsorbant ce qui implique l’augmentation de la surface d’adsorption.

L’adsorption du BM et du VB est contrôlée par un processus exothermique. Le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle du pseudo-second ordre avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$.

Aussi les modèles de Freundlich pour le VB et **Langmuir** pour BM sont les plus plausibles pour décrire les données expérimentales de l’isotherme.

Conclusion générale

L'étude réalisée dans ce travail concerne la calcination de la diatomite à 1100°C et la modifiée par les oxydes: Fe, Cu et les deux à la fois avec un rapport molaire Fe/Cu=0.5, puis les utiliser pour l'adsorption du BM et VB contenu dans les eaux usées.

L'étude a porté sur l'élimination du BM et VB en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement d'adsorption comme le pH de la solution, le temps de contact, l'isotherme ... etc.

Le matériau est caractérisé physiquement par Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des Rayons X (DRX) et BET pour le calcul de la surface spécifique et chimiquement par le point de charge nulle.

Les spectres DRX des diatomites brute et modifiées montre une faible cristallinité des échantillons contrairement à la diatomite calcinée. La calcination à haute température de la terre de diatomée, transforment la silice d'une forme amorphe en une forme cristalline et plus précisément en cristobalite. La structure amorphe de diatomite est vu essentiellement dans la section entre 18° et $30^\circ 2\theta$.

Le spectre IR des échantillons comporte les bandes de vibration de valence et de déformation des groupes suivants : OH, Si-OH, Si-O ($\nu_{\text{Si-O}}$ stretching), Al-OH.

Les résultats de mesure texturales déterminés par BET ont montré une évolution importante de la surface spécifique après modification. En effet nous avons obtenu pour la diatomite brute, une surface spécifique de l'ordre de 4.6 m²/g. après modification nous avons obtenu des surfaces de l'ordre de 207.8, 182.6 et 156.9 m²/g respectivement pour les matériaux de diatomite modifiée par le Fer, Cuivre et le mélange Fer-Cuivre. Ce sont des surfaces relativement importantes pour les phénomènes d'adsorption.

Les capacités d'adsorption pour le VB sont plus élevées que celle du BM.

L'adsorption du BM est contrôlée par un processus exothermique, par contre le VB par un processus endothermique. Le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux des cinétique est le modèle du **pseudo-second ordre linéaire** avec un coefficient de corrélation $R^2=0.99$. Les modèles de **Langmuir** linéaire pour le VB et **Toth** pour BM sont les plus faisables pour décrire les données expérimentales de l'isotherme.

Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption à l'équilibre sont 40, 160.5, 381.2 et 431.1mg/g dans le cas du VB et 2.1, 36.9, 77.1 et 77.2 mg/g dans le cas du BM respectivement pour la brute, Dt-Cu, Dt-Fe et Dt-Fe/Cu.

Dans cette étude, nous avons modifiée la diatomite par les oxydes qui présente l'avantage de favoriser le développement d'une texture mésoporeuses. Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent le rayon atomique du métal ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de polluant adsorbée.

Futures Perspective

On a mentionné dans le premier chapitre que l'adsorption, pratiquement, est un procédés compétitive et économique pour l'élimination des colorants, les métaux lourds et les impuretés organique et inorganique, mais pour des meilleures résultats on peut penser à coupler les procédés par exemple la dégradation photocatalytique et l'adsorption ou bien les procédés d'oxydation avancés et l'adsorption.

Il est impossible de trouver un seul contaminant, pour cette raison on suggère de tester la diatomite pour l'adsorption d'une mixture de colorant utilisées fréquemment en industrie ce qui signifie un travail sur des effluents réelle et pensé plus sur la sélectivité des adsorbant utilisé pour éviter l'élimination des ions biologiquement essentiels.

Annexe I

Il ya plusieurs façons de classification des colorants commerciaux. On peut les classé en termes de structure, de couleur et selon la méthode d'application. Toutefois, en raison de la complexité de la nomenclature de la structure chimique du colorant, la classification fondée sur l'application est souvent favorable. La classification basé sur la structure chimique des colorant est présenté dans le tableau 1. Le tableau 2 représente la classification selon les différentes applications. Autre que ci-dessus, les colorants sont aussi généralement classés en fonction de leur charge de particules lors de la dissolution en milieu aqueux comme suit: cationique (tous les colorants basiques), anionique (directe, de l'acide, et des colorants réactifs), et non-ionique (colorants dispersés).

Classe	Chromosphères	Exemple
Colorants azoïques		 Réactif Noir 5
Colorants d'antraquinone		 Réactif Bleu 4
Colorants indigoïdes		 Acide Bleu 71
Colorants nitroso		 Acide Vert 1
Colorants nitrés		 Acide Jaune 24
Colorants de triarylméthane		 Basique Rouge 9

Tableau 1: Classification des colorants selon la structure chimique.

Classe	Substrat	Méthode d'application	Types chimiques
Aide	Laine, nylon, soie, encres, cuir et papier.	Généralement de neutre à bain acide.	Anthraquinone, xanthène, azoïque (y compris, nitroso, métallisés), un groupe nitro, et triphénylméthane.
Basique	Encres, papier, polyacrylonitrile, traités nylon, polyester et	Appliqué à partir de bains de teinture acides.	Hémicyanine, azo, cyanine, diazahémicyanine, azine le diphénylméthane, le xanthène, le triarylméthane, acridine, anthraquinone et oxazine.
Direct	Nylon, rayonne, papier, cuir et coton.	Appliquée à partir neutre ou un petit bain alcaline contenant électrolyte supplémentaire.	Phtalocyanine, azo, oxazine, stilbène et.
Disperser	Polyamide, polyester acrylique, acétate, et plastiques	Dispersion aqueuses fines souvent appliqués par les méthodes porteuse à haut température / pression ou température plus basse; colorant peut être complétée à linge et thermo fixé.	Benzodifuranone, azoïque, anthraquinone, nitro, et styryle.
Réactif	laine, coton, soie et nylon.	Site réactif sur colorant réagit avec le groupe fonctionnel sur la fibre à se lier colorant de façon covalente sous l'influence de la chaleur et du pH.	Anthraquinone, formazan, phtalocyanine, azoïque, oxazine et de base.
Sulphur	Rayon et coton.	Vatted substrat aromatique avec du sulfure de sodium et réoxydé à des produits contenant du soufre insoluble sur fibre	Structures pour une période indéterminée
Cuve	Laine et coton.	Colorants insolubles dans l'eau solubilisés par tomber dans l'hydrogène sulfite de sodium, puis épuisés sur réoxydé et de fibres.	Indigoïdes et anthraquinone

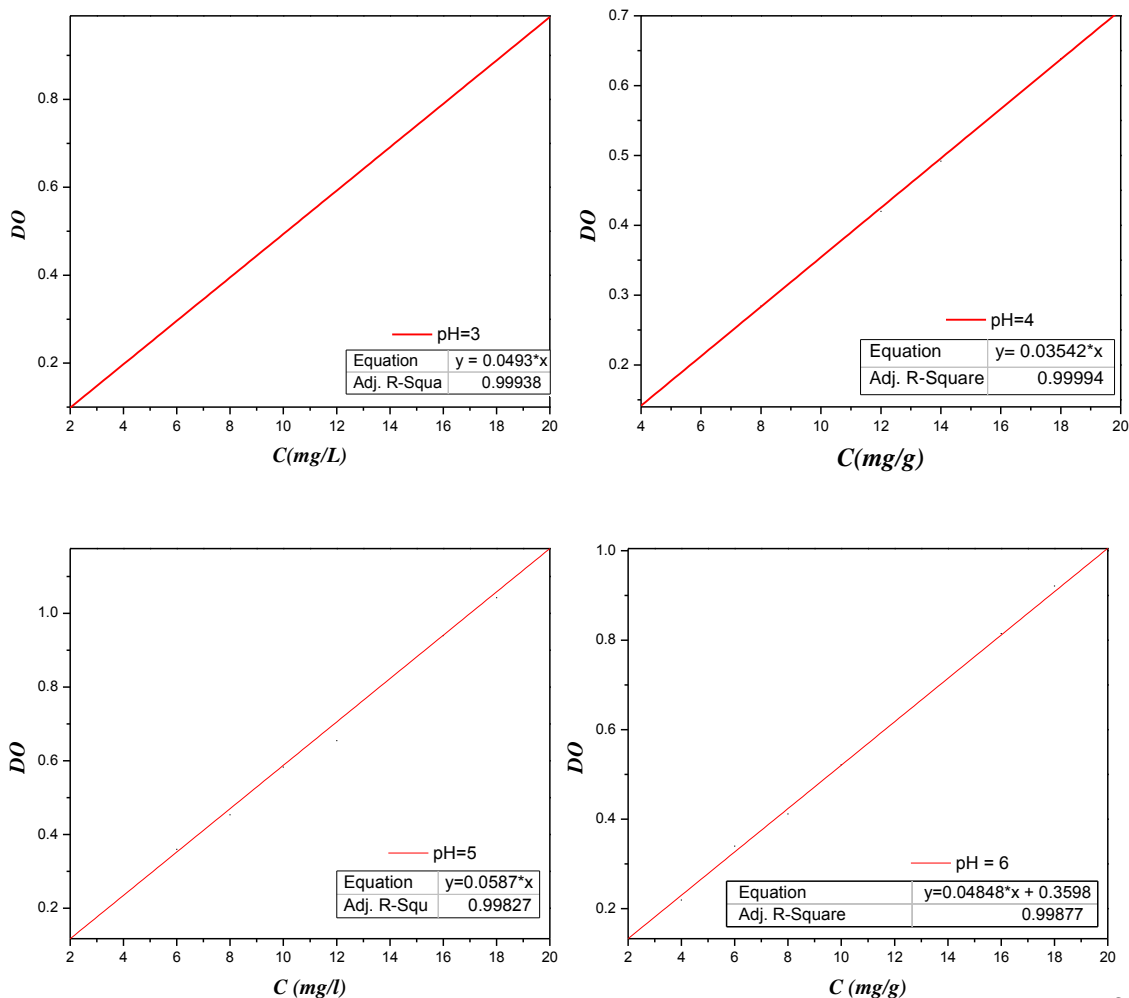
Tableau 2: Classification de colorant en fonction de leur nature chimique.

Annexe II

VERIFICATION DE LA LOI DE BEER-LAMBERT pour les deux colorants

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé les courbes d'étalonnages pour les deux colorants utilisés afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Beer-Lambert est respectés (obtention d'une droite). La méthode consiste à préparer une solution mère de concentration donnée de laquelle nous préparons par dilutions successives une série des solutions de concentration bien déterminées à différents pH . Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible (Shumadzu, UV-1700 PharmaSec) qui donne la variation de la densité optique en fonction des concentrations C_i (mg/L) des solutions aqueuses de BM et VB. Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation de 0.99, ces droites qui obéissent à la loi de **Beer-Lambert** serviront à déterminer les concentrations inconnues des solutions.

Les différentes courbes d'étalonnages sont présentées dans les figures suivantes:



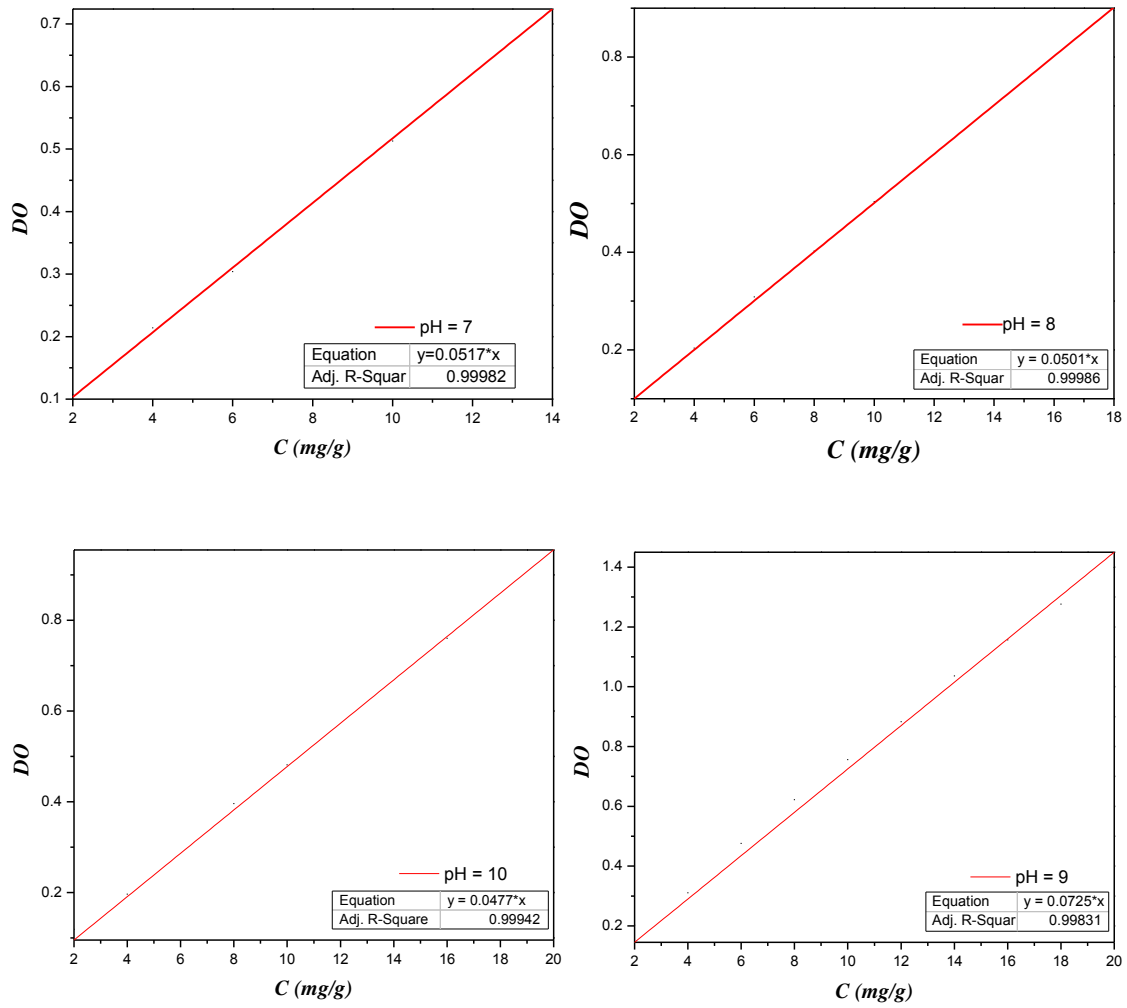
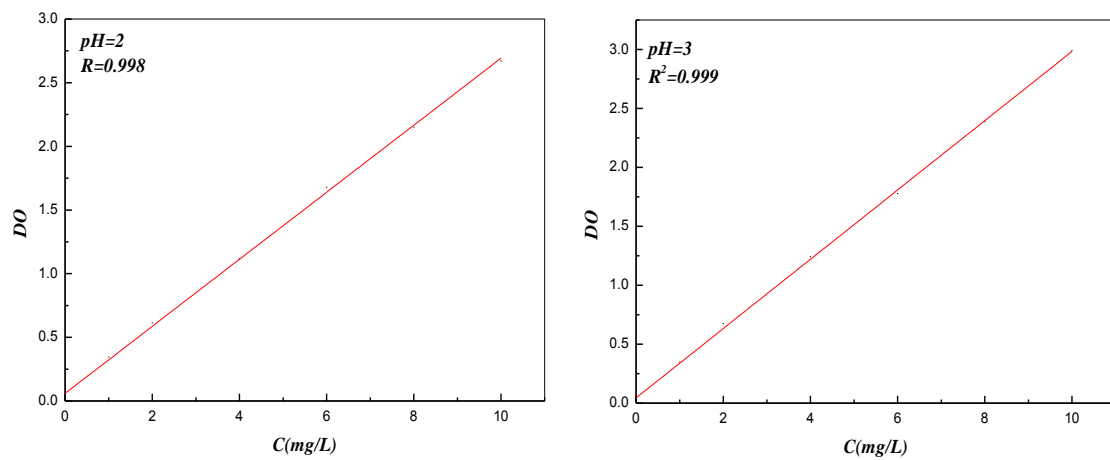
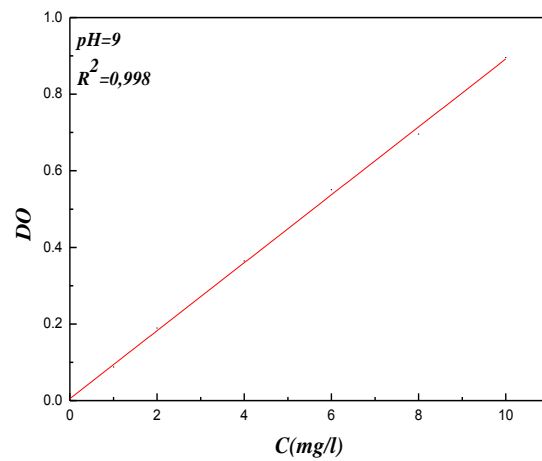
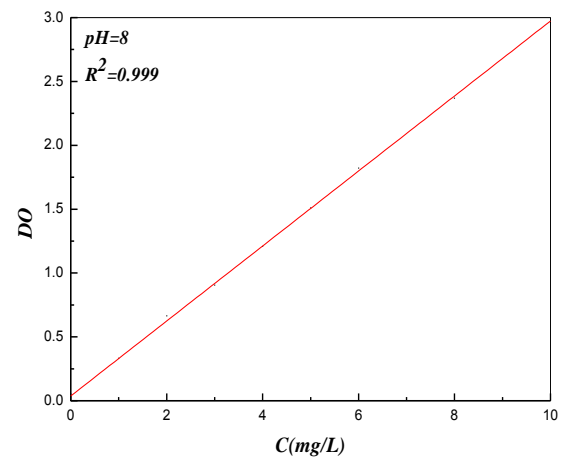
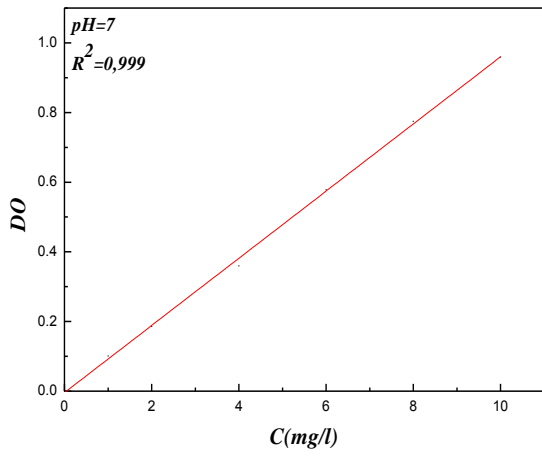
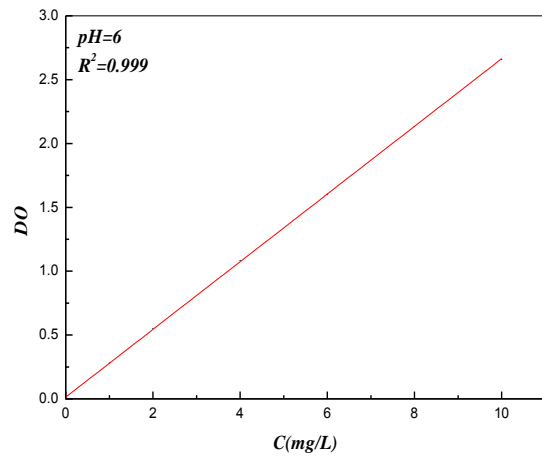
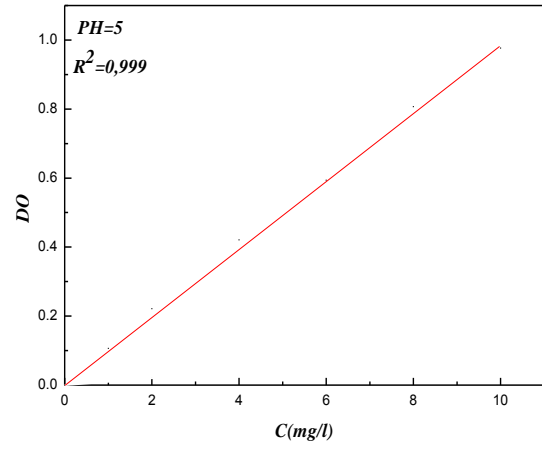
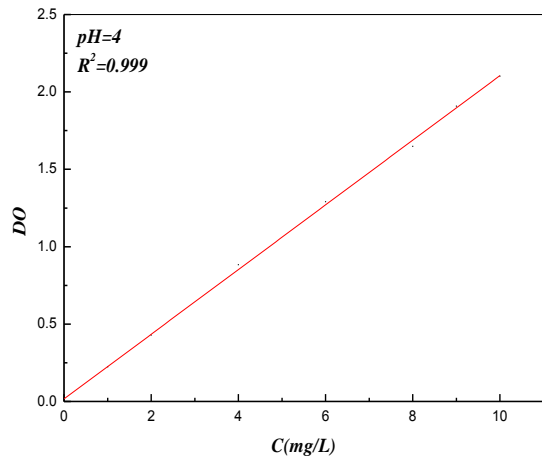


Figure III.1: Représentation des courbes d'étalonnage de VB à différents pH.





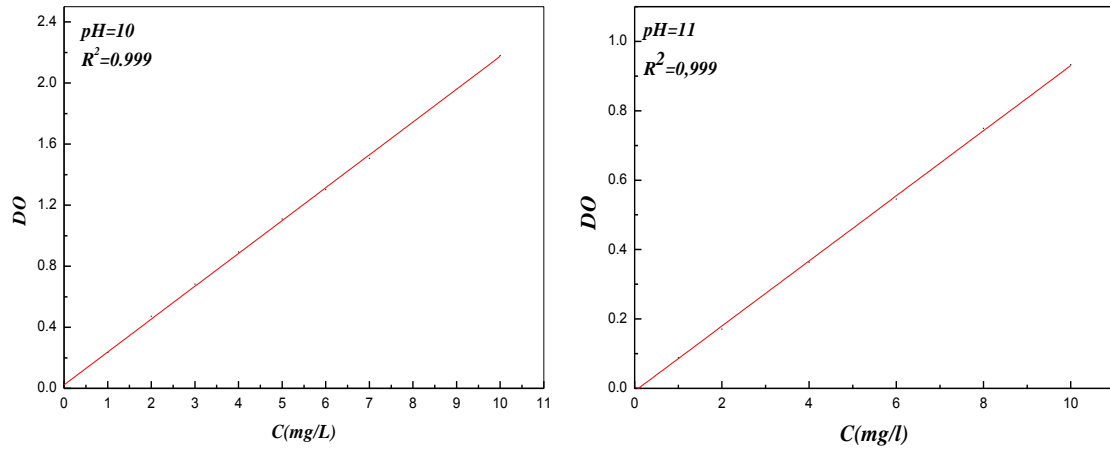


Figure III.2 : Représentation des courbes d'étalonnage de bleu de méthylène à différents pH.

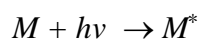
LES TECHNIQUES D'ANALYSE

Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

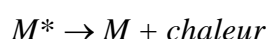
La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

a. L'absorption d'un rayonnement

En langage spectroscopie, l'absorption est un phénomène au cours duquel une espèce chimique dans un milieu transparent atténue sélectivement l'intensité du rayonnement électromagnétique incident, à certaines fréquences, selon la théorie quantique, chaque particule élémentaire (atome, ion ou molécule) possède un ensemble unique d'états énergétiques. L'état dont le niveau énergétique est le plus bas est l'état fondamental. A la température ambiante, l'état fondamental prédomine. Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si (et seulement si) l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un des états d'énergie plus élevée de la particule. Dans ces conditions, l'énergie du photon est transférée à l'atome, l'ion ou la molécule, qui passe à un état d'énergie plus élevée qu'on appelle un état excité. L'excitation d'une espèce M de son état fondamental à son état excité M^* peut être représentée par l'équation :



Après un temps court (10^{-6} - 10^{-9} s) l'espèce excitée revient à son état fondamental, ce phénomène de relaxation qui entraîne une légère augmentation de température du milieu est décrit par l'équation:



Pour décrire commodément les propriétés absorbantes d'une espèce, on utilise son spectre d'absorption, c'est-à-dire un graphique d'une fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou du nombre d'onde. On emploie couramment deux termes pour mesurer l'atténuation des faisceaux : la transmittance et l'absorbance.

b. La transmittance (T).

Est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmise par un échantillon

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieur de I_0).

T : Transmittance, souvent exprimée en %.

c. L'absorption (A)

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu.

Notons que l'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente, c'est-à-dire lorsque la transmittance diminue.

$$\left(\frac{I}{I_0} A = \log\right) = -\log(T) \text{ loi de Beer}$$

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

d. Loi de Beer Lambert :

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i$$

où

A : Désigne l'absorbance (sans unité);

l : L'épaisseur de la solution traversée (cm);

C_i : La concentration molaire du composé i ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

ε_{λ} : Le coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$);

λ : La longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm);

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ε_{λ} est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présents en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

e. La mesure d'absorbance:

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchi, diffuse ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique;
- Les concentrations doivent être faibles;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Résumé

Le but de ce travail est de mieux comprendre les phénomènes d'adsorption par les diatomites qui ont été modifiées par les oxydes de fer et cuivre, puis caractérisées par différentes méthodes physicochimiques; La BET montre que la modification de la surface de diatomite avec l'oxyde de fer a élevée la surface spécifique de cette dernière 45 fois, celles modifiées par l'oxyde de cuivre 34 fois, les diffractogrammes et les spectres infrarouge montrent l'apparition des nouvelles phases et fonction de surface ce qui confirme la modification de la surface qui a augmenté le point de charge nulle (pHPZC valorisé à 10 pour la Dt-Fe et 6 pour la Dt-brute).

une étude de l'adsorption de deux colorants organiques (**BM, VB**) a été ainsi réalisée en mode batch pour simuler l'action de modification sur l'adsorption. Un taux d'adsorption de 99% a ainsi été obtenu pour les colorants sur la diatomite modifiée par l'oxyde de fer et par l'oxyde binaire Fer-Cuivre en solution aqueuse.

L'influence des conditions physicochimiques du milieu (T° , pH, la masse de l'adsorbant, la concentration du colorant) et la nature de la diatomite sur la thermodynamique et la cinétique de l'adsorption. Les résultats des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus spontané, exothermique et de cinétique de pseudo second ordre.

Mots-clés: pollution, adsorption, colorants textiles, diatomite, bleu de méthylène, vert brillant.

Abstract

The aim of this work is to better understand the phenomenon of adsorption by diatomite which were modified by oxides of iron and copper, and characterized by different physicochemical methods; BET shows that the modification of the diatomite surface with iron oxide has high specific surface area of 45 times higher, those modified by copper oxide 34 times, the diffractograms and infrared spectra showing the appearance of new phases and functional surface which confirms the modification of the surface which increased the point of zero charge (pHPZC valued 10 for Dt-Fe and 6 for the Dt-brute).

A study of the adsorption of two organic dyes (MB, BG) was thus carried out in batch mode to simulate the effect of modification on the adsorption. An adsorption rate of 99% was obtained for the dyes of the diatomite-modified iron oxide and the iron-copper binary oxide in aqueous solution.

The influence of the physicochemical conditions of the environment (temperature, pH, the mass of the adsorbent, the dye concentration) and the nature of diatomaceous earth on the thermodynamics and kinetics of adsorption. The results of the trials faced with adsorption models were used to describe the adsorption process as a spontaneous, exothermic and pseudo second order kinetics.

Keywords: pollution, adsorption, textile dyes, diatomite, methylene blue, bright green.

ملخص:

إن الغرض من هذا العمل هو فهم أفضل ظاهرة للامتزاز من قبل دياتوميت التي تم تعديلها من قبل أكاسيد الحديد والنحاس، وتتميزها بالطرق الفيزيائية المختلفة؛ يظهر BET أن تعديل سطح دياتوميت مع أكسيد الحديد لها منطقة سطح محددة عالية، 45 أضعاف، و تلك التي تم تعديلها بأكسيد النحاس، 34 مرات. diffractograms وأطياف الأشعة تحت الحمراء تظهر مظهر مراحل جديدة سطحية و وظيفية وهو ما يؤكد تعديل السطح مما أدى إلى زيادة نقطة شحنات الصفر (pHPZC بقيمة 10 ل Dt-Fe و 6 للخام).

تم إجراء دراسة لامتصاص اثنين من الأصباغ العضوية (MB, BG) في دفعة واسطة لمحاكاة تأثير التعديل على الامتزاز. تم الحصول على معدل امتصاص 99% للأصباغ أكسيد الحديد المعدلة دياتوميت وأكسيد ثنائي الحديد والنحاس.

تأثير الظروف الفيزيائية للبيئة (درجة الحرارة، ودرجة الحموضة، كتلة مكثف، وتركيز الصبغة) وطبيعة الأرض دياتومي على الديناميكا الحرارية وحركية الامتزاز. واستخدمت نتائج التجارب مع نماذج الامتزاز لوصف عملية الامتزاز على أنها عفوية، طاردة للحرارة والزائفة حركية من الدرجة الثانية.

كلمات البحث: التلوث، الامتزاز، الأصباغ والمنسوجات، الدياتوميت، الميثيلين الأزرق، الأخضر مشرق.