



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM



Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

THEME :

Valorisation d'une diatomite de Sig en la fonctionnalisant et son application dans l'adsorption de polluants : Arsenic et chrome^{VI}

Présenté par :

- **FOULANI Oussama**
- **BOULGHITI Abdelhak**

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président :	M. C. HARRATS	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur :	Mme N. ABDEDDAIM	M.A.A	Université de Mostaganem
Encadreur :	M. A. BELHAKEM	Pr.	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

REMERCIEMENTS

Avant tout, nous remercions Allah Tout-Puissant pour Sa guidance qui nous a permis d'atteindre ce niveau et de mener à bien ce travail. Nous exprimons également notre gratitude envers nos parents, qui viennent après Allah et qui nous ont soutenus et encouragés tout au long de notre parcours académique. Nous remercions également notre encadrant, le Professeur Ahmed Belhakem, pour ses conseils et sa supervision tout au long de ce travail. Nous tenons à remercier les enseignants et les ingénieurs du laboratoire pédagogique ainsi que du laboratoire de recherche, ainsi que le personnel administratif de la Faculté des Sciences Exactes et Informatique de l'Université de Mostaganem. Nous exprimons notre gratitude à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre réussite et à la réalisation de ce travail, que ce soit par des paroles encourageantes ou par leur travail.

Dédicace

A mes chers parents, je vous dédie ce travail, dont vous avez été la première raison après Dieu pour son succès et son achèvement. Je vous donne toutes les paroles d'amour, d'appréciation et de respect. Vous avez été une source de force et de sécurité. Je prie à Dieu pour prolonger votre vie et vous garder en bonne santé et satisfait.

À ma chère grand-mère et à mes frères et sœurs Ziad, Fatima Zahra , Wissal et Djinane, je vous souhaite le meilleur et la prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur et à tous mes proches.

A notre encadrant, M. Ahmed Belhakim, merci d'avoir accepté de travailler sur notre mémoire et pour les bons conseils et le soutien que vous nous avez apportés tout au long de cette période.

A mon ami Abdelhak, avec qui j'ai partagé ce travail, à tous mes condisciples et étudiants en chimie appliquée à l'Université de Mostaganem, promotion 2023 et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à notre réussite et à la réalisation de ce travail, que ce soit par des mots d'encouragement ou par leur travail.

Oussama

Dédicace

Je dédie ce travail honorable à mes chers parents, à mon frère Abderrazak et à mes sœurs, ainsi que mes amis Oussama et Abdelaziz, et à tous les camarades d'études et étudiants en chimie appliquée à l'Université de Mostaganem, promotion 2023.

Sans oublier qui est joué un rôle majeur dans la réalisation de ce travail mon encadrant, le professeur BELHAKEM Ahmed.

Je dédie également ce travail à tous mes proches et à l'ensemble des musulmans.

Abdelhak

Résumé : Le but de ce travail de recherche est d'exploiter et de valoriser les matériaux locaux, où nous avons choisi la diatomite de Sig (Mascara), qui est d'une grande importance dans l'adsorption des polluants et des micropolluants en raison de ses propriétés physico-chimiques qui le permettent.

Nous avons d'abord étudié l'acidité de la diatomite, par la méthode du dosage en retour. L'échange a été fait avec des solutions de NH_4Cl et HCl , et nous avons remarqué un changement de pH indiquant l'acidité de notre matériau et l'existence de deux types de sites acides, puis nous avons étudié la diatomite traitée avec plusieurs techniques d'analyse comme : DRX, IR, ATG, Ensuite, nous l'avons utilisé dans l'adsorption et le piégeage de l'arsenic et du chrome VI, et nous avons conclu que la diatomite traitée avec NH_4Cl donne de meilleurs résultats en adsorption.

Mots clés : diatomite de Sig, adsorption, polluants, micro-polluants, acidité, arsenic et chrome VI.

الكبيرة **ملخص :** الهدف من هذا البحث هو استغلال وتنمين المواد المحلية، حيث اخترنا دياتومايت سيق (معسكر) ذات الأهمية في امتزاز الملوثات والملوثات الدقيقة نظرا لخصائصها الفيزيوكيميائية التي تسمح بذلك
اولا قمنا بدراسة حمضية الدياتومايت بكلور الأمونيوم و كلور الهيدروجين فلاحظنا تغير في حموضة يدل على حمضية مادتنا واحتوائها على موقعين حمضيين، ثم درسنا الدياتومايت المعالج بعدة تقنيات التحاليل مثل : الأشعة السينية، الأشعة تحت الحمراء، التحليل الحراري الوزني
ثم استخدمناها في امتزاز الزرنيخ والكروم السداسي فتوصلنا إلا أن الدياتومايت المعالج بكلور الأمونيوم هو الأفضل في الامتزاز .

الكلمات المفتاحية : دياتومايت سيق، الامتزاز، الملوثات، الملوثات الدقيقة، الحمضية، الزرنيخ والكروم السداسي.

Abstract: The purpose of this research is to exploit and valorize local materials, where we have chosen the diatomite of Sig (Mascara) which is of great importance in the adsorption of pollutants and micropollutants due to its physico-chemical properties that allow it.

We first studied the acidity of diatomite with NH_4Cl and HCl , and we noticed a change in pH indicating the acidity of our material and its confinement of two acidic sites, then we studied the treated diatomite with several techniques analysis such as: DRX, IR, ATG,

Then, we used it in the adsorption of arsenic and chromium VI, and we concluded that diatomite treated with NH_4Cl is the best in adsorption.

Key words: diatomite of Sig, adsorption, pollutants, micro-pollutants, acidic, arsenic and chromium VI.

Liste des abréviations

SiO_2	: dioxyde de silicium
Na_2SiO_3	: silicates de sodium.
SiCl_4	: tétrachlorure de silicium
HNO_3	: acide nitrique
Al_2O_3	: oxyde d'aluminium
Fe_2O_3	: oxyde de fer
TiO_2	: dioxyde de titane
Na_2O	: oxyde de sodium
K_2O	: oxyde de potassium
CaO	: oxyde de calcium
MgO	: oxyde de magnésium
NH_4Cl	: chlorure d'ammonium
NH_4^+	: ion d'ammonium
HCl	: acide chlorhydrique
H_3O^+	: ion hydronium
pH	: potentiel hydrogène
DRX	: Diffraction des rayons X
FTIR	: Spectroscopie Infra Rouge
ATG	: Analyse thermique thermogravimétrique
ATD	: Analyse thermique différentielle
DSC	: La calorimétrie différentielle à balayage
MEB	: La microscopie électronique à balayage
BET	: Brunauer, Emmet et Teller

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Photo d'un échantillon de diatomite de la mine de Sig	6
Figure I.2: Structure des groupes silanols isolés	9
Figure I.3: Structure des groupes silanols géminaux.....	9
Figure I.4: Structure des groupes silanols vicinaux.....	10
Figure I.5: Structure hydroxyle à la surface de la diatomite : (a) isolée, (b) liée à l'eau physiquement adsorbée.....	10
Figure II.1 : Appareil en configuration DRX - Bragg Brentano.....	23
Figure II.2 : Un spectromètre infrarouge.....	24
Figure II.3 : La microscopie Electronique à Balayage.....	25
Figure II.4 : Prosimètre à gaz BET Quant achrome.....	27
Figure II.5. : Spectromètre de fluorescence X.....	28
Figure II.6. : La technique ATD selon ICTAC.....	29
Figure II.7 : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	29
Figure II.8 : La mesure thermogravimétrique.....	30
Figure II.9 : Spectroscopie UV-Visible.....	31
Figure II.10 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	33
Figure II.11 : Classification des isothermes d'adsorption.....	35
Figure III.1 : titrage des solutions des diatomites échangées avec des solutions de. NH ₄ Cl et HCl.....	44
Figure III.2 : Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons NH ₄ ⁺ -diatomite et de H ₃ O ⁺ -diatomite à différents température.....	45
Figure III.3 : Thermogrammes des échantillons diatomite échangés aux HCl (b) et NH ₄ Cl(a) ..	46
Figure III.4 : dosage des filtrats des matériaux Diatomite échangés avec des solutions HCl et NH ₄ Cl à T= 95°C.....	50
Figure III.5 : Procédé d'élimination batch (laboratoire).....	52
Figure III.6. : degré d'échange des Diatomite en fonction de la température d'élimination.....	54
Figure III.7. variation des quantités adsorbées de Chrome et d'Arsenic en fonction de la température.....	55
Figure III.8. variation des quantités adsorbées de Chrome et d'Arsenic en fonction du rapport matériaux/polluants.....	56
Figure III.9. variation des quantités adsorbées en fonction de l'acidité des diatomites.....	57

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : la composition chimique en % de quelques diatomites exploitées dans le monde ...8

Tableau I.2 : Effets toxiques des micropolluants d'après le guide des substances toxiques de l'AESN-Aquascop, 2008.14

Chapitre III : Etude de l'acidité des diatomites fonctionnalisés :

Piégeage/Élimination des métaux Chrome et Arsenic

Tableau III.1 : Résultats des analyses chimiques des diatomites traitées44

Tableau III.2 : différentes étapes de la perte en poids en analyse thermogravimétrique des échantillons NH_4^+ -diatomite et H_3O^+ -diatomite.47

Tableau III.3 : Les différents modes de vibration de quelques bases48

Tableau III.4 : titrage des solutions des échantillons -diatomite et -diatomite (avant filtration)... 33

Sommaire

Introduction générale3

Références bibliographiques.....4

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Généralité sur les diatomites

I.1.1. Définition.....6

I.1.2. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie.....7

I.1.3. La silice.....7

I.1.4. Structure de la diatomite.....7

I.1.5. Surface de la diatomite.....9

I.1.6. Les propriétés des diatomite.....11

I.1.7. L'utilisation de la diatomite.....12

I.2. Micropolluants

I.2.1. Définition d'un micropolluant13

I.2.2. La toxicité des micropolluants.....13

I.2.3. Généralité sur l'arsenic

I.2.3.1. Définition.....15

I.2.3.2. Propriétés Physico-chimique de l'arsenic.....15

I.2.3.3. La toxicité de l'arsenic.....16

I.2.4. Généralité sur le chrome

I.2.4.1. Définition.....16

I.2.4.2. Propriété Physico-chimique de chrome.....17

I.2.4.3. La toxicité de chrome.....17

Références bibliographiques.....	18
----------------------------------	----

Chapitre II : Techniques de caractérisation et principe de l'adsorption

II.1. Les techniques de caractérisation

II.1.1. Introduction.....	22
II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	22
II.1.3. Spectrométrie infrarouge.....	24
II.1.4. La microscopie Electronique à Balayage.....	25
II.1.5. Porosimètre à gaz (BET).....	25
II.1.6. La spectrométrie de fluorescence X.....	27
II.1.7. Analyse Thermique Différentielle ATD.....	28
II.1.8. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	29
II.1.9. La Technique Thermogravimétrique (ATG).....	29
II.1.10. Spectrophotométrie UV-visible.....	30

II.2. Adsorption

II.2.1. Définition de l'adsorption.....	32
II.2.2. Les types d'adsorption.....	
II.2.2.1. L'adsorption physique (physisorption).....	32
II.2.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	32
II.2.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	33
II.2.4. Cinétique d'adsorption.....	34
II.2.5. Isothermes d'adsorption.....	34
II.2.5.1. Classification des isothermes.....	34
II.2.6. Les modèles d'adsorption.....	35
II.2.7. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	37

Références bibliographiques.....	39
----------------------------------	----

Chapitre III : Etude de l'acidité des diatomites fonctionnalisés : Piégeage/Élimination des métaux Chrome et Arsenic

III.1. Etude de l'acidité de la diatomite fonctionnalisée

III.1.1. Introduction.....	43
----------------------------	----

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Traitement des échantillons.....	43
---	----

III.2.2. Mesures d'acidité.....	44
---------------------------------	----

III.2.3. Courbes thermogravimétriques.....	45
--	----

III.2.4. Interpretations des courbes de titrages potentiométriques des échantillons NH ₄ ⁺ -diatomite et H ₃ O ⁺ -diatomite.....	48
--	----

III.3. Élimination des métaux lourds Chrome et Arsenic

III.3.1. Traitement des polluants.....	50
--	----

III.3.2. Élimination de l'arsenic et du chrome.....	52
---	----

III.4. Études préliminaires

III.4.1. Influence du PH.....	54
-------------------------------	----

III.4.2. Influence du rapport matériaux/polluants.....	55
--	----

III.4.3. Effet de l'acidité des diatomites sur le taux de piégeage des polluants	56
--	----

Conclusion générale

Conclusion générale.....	58
--------------------------	----

Introduction générale

L'argile est une matière première naturelle utilisée dans de nombreux domaines depuis l'Antiquité. Ces argiles forment généralement un mélange naturel complexe de minéraux.

L'utilisation des argiles notamment des argiles riches en SiO_2 et Al_2O_3 , [1] est connue comme un nouvel essor industriel et un intérêt croissant car c'est un matériau naturel. Son utilisation varie de l'industrie alimentaire à l'industrie cosmétique, pharmaceutique et de la construction [2].

Le rôle important qu'elle joue figure parmi les meilleures méthodes d'adsorption des polluants par rapport à d'autres méthodes souvent coûteuses telles que l'échange d'ions, la floculation, la coagulation, l'adsorption sur divers supports, la thérapie biologique et l'oxydation classique.[3]

L'adsorption est l'une des méthodes les plus approuvées pour éliminer les polluants, en raison de sa grande capacité à purifier l'eau polluée. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé mais reste très cher et exigeant

En plus du renouvellement c'est un facteur limitant. Il a donc encouragé ce travail de recherche en l'orientant vers des procédés de transformation utilisant des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. [4]

L'Algérie est un pays qui regorge de matériaux importants pouvant servir l'environnement dans le domaine du traitement des eaux polluées, qui est devenu un problème mondial qui coûte aux pays des sommes énormes pour résoudre ce problème. [5]

C'est ce qui nous a poussés à étudier les produits naturels locaux disponibles en abondance d'une part pour les valoriser et investir, et d'autre part du fait de leur faible coût par rapport aux produits importés.

Dans notre étude, nous avons choisi pour cela de valoriser la diatomite provenant de SIG (Mascara). Cette diatomite elle a été modifiée chimiquement et thermiquement et caractériser pour déterminer ses propriétés structurales et texturales et cela dans le but de l'utiliser pour l'adsorption des polluants (Arsenic et chromeVI).

Références bibliographiques

- [1] El Ouahabi, M «valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc» thèse de doctorat 2013 à l'Université de Liège.
- [2] Hernot, F « l'argile son utilisation à l'officine » thèse 2016 doctorat, La France.
- [3] Khalla M «Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l'argile locale et application dans le traitement des rejets industriels» Mémoire du Master 2 (Juillet 2021) Université de 8 mai 1945
- [4] Mabrouk, S «utilisation d'une argile locale de la région de Touggourt dans l'épuration des eaux usées. Performances épuratoires et conditions optimales» thèse de doctorat (2020) Université Kasdi Merbah Ouargla
- [5] Khaldi, .K «élimination de polluants en milieu aqueux par matériaux aluminosilicates d'origine algérienne : diatomite et diatomite activée » 2018 Thèse de doctorat de l'université de Oran-Algérie.

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Généralité sur les diatomites

I.1.1. Définition :

La diatomite est une roche, sédimentaire siliceuse. Les diatomites sont des roches légères à pores fins constituées principalement de squelettes opalins extrêmement petits d'algues diatomées. Les diatomites sont blanches, jaunâtres, gris jaunâtre, gris clair, et parfois gris foncé et gris brunâtre [1].

Les diatomées sont des microorganismes unicellulaires, eucaryotes. Elles sont pigmentées et photosynthétiques, bien que certaines d'entre elles puissent vivre de façon hétérotrophe dans l'obscurité si elles reçoivent une source appropriée de carbone organique [2].

Les caractéristiques de la diatomite comme une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques qui font que la diatomite convient à un large éventail d'applications industrielles. Ces propriétés rendent ces matériaux chimiquement très actifs et permettent de les utiliser comme adsorbants, catalyseurs, matériaux filtrants et calorifuges, supports de catalyseurs et de charges [1]. La croissance des diatomées dépend de nombreux facteurs environnementaux, tels que la disponibilité du silicium dissous, la disponibilité du phosphore et de l'azote, le pH, la salinité et la lumière [3].

La diatomite est mécaniquement assez compacte et a une résistance élevée à la chaleur. Ces matériaux sont généralement des adsorbants à plusieurs types de porosité dont la surface spécifique peut varier de 1 à plusieurs dizaines de m^2/g . De plus, ils se caractérisent par une porosité de l'ordre de 70% et ils ont une grande ouverture d'environ $1\mu m$ [4].



Figure I.1 : Photo d'un échantillon de diatomite de la mine de Sig [5].

I.1.2. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie:

L'Algérie possède plusieurs gisements de diatomite, notamment dans le nord-ouest du pays. Les plus importants de ces gisements sont: Tahalait près de Sig, de Ouillis près de Mostaganem, Chlef, Mohammadia, Ain Larabaa, Hammam Bouhadjar [6].

Dans ces gisements, l'épaisseur des couches varie entre 20 et 50m [7].

I.1.3. La silice

Elle est présente dans la nature dans deux cas : Soit libre et dans laquelle elle est cristalline ou amorphe Et soit combinée, où la silice SiO_2 est liée à d'autres atomes comme Al, Fr, Ca, Na, Mg, K... etc.

Le silicate est le principal composant de la croûte terrestre, représentant 60,6% de celle-ci, qui se trouve sous diverses formes, y compris le quartz, la calcédoine, le terre diatomée [8].

Il existe deux principales sources de silice (SiO_2) actuellement utilisées : la silice naturelle et la silice synthétique. La première provient de l'exploitation minière de formations rocheuses spécifiques de la diatomite, la seconde est composée de diverses matières premières : SiCl_4 (tétrachlorure de silicium), SiO_2 (dioxyde de silicium), Na_2SiO_3 (silicates de sodium).

I.1.4. Structure de la diatomite :

Le squelette de la diatomite est principalement composé de silice ou de silice hydratée associée à des impuretés d'oxyde minéral (des oxydes de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, de fer et d'aluminium). Ces squelettes en diatomite peuvent contenir des argiles comme la bentonite, le kaolin, etc. [9. 10].

La nature et la quantité des impuretés minérales sont souvent liées à l'origine et à la genèse des gisements de diatomées. La diatomite se compose d'une grande variété de diatomées de formes et de tailles différentes dans une structure contenant jusqu'à 80-90% de vide.

Tableau I.1 : la composition chimique en % de quelques diatomites exploitées dans le monde [11].

Échantillon	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	Pertes
Chine	82.9	5.75	1.41	0.69	0.06	0.06	0.24	0.21	7.93
Turquie	96.7	11.5	0.65	0.65	0.8	1.4	-	-	15.3
Egypte	83.6	4.24	1.07	-	-	-	6.17	-	4.86
Algérie	72.1	5.3	3.8	0.37	0.65	0.54	7.2	2.6	7.44
Jordanie	72.5	11.42	5.81	-	7.21	0.96	1.48	0.25	0.64
Mexique	70.38	13.52	3.37	-	0.17	0.3	0.66	0.42	11.18
Maroc	72	7.3	4.3	-	1.8	1.2	10	1	2.4

I.1.5. Surface de la diatomite :

La diatomite brute est principalement composée d'oxyde de silicium (SiO_2), avec une teneur en silice d'environ 90%. Sa surface naturelle est constituée principalement de liaisons de monoxyde de silicium (SiO). Chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène. Des groupes hydroxyle (OH) recouvrent généralement la surface de silice et jouent un rôle important dans ses propriétés d'adsorption. On distingue trois types de silanols : les silanols isolés, les silanols géminaux et les silanols vicinaux. Les silanols isolés présentent un atome de silicium lié à trois liaisons avec la masse, tandis que le quatrième silanol possède un groupe hydroxyle isolé qui ne peut pas interagir avec un autre groupe silanol adjacent (**Figure I.2**).

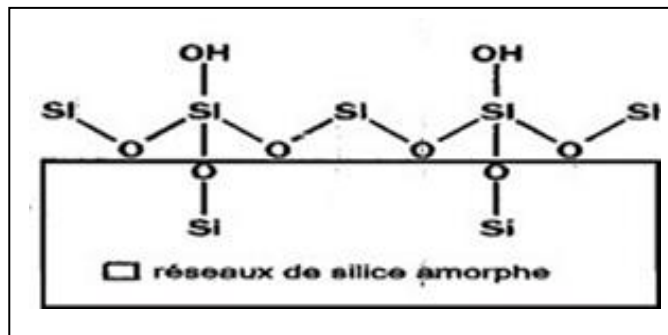


Figure I.2 : Structure des groupes silanols isolés.

Les silanols géminaux sont formés de deux groupes silanols liés à un même atome de silicium (**Figure I.3**).

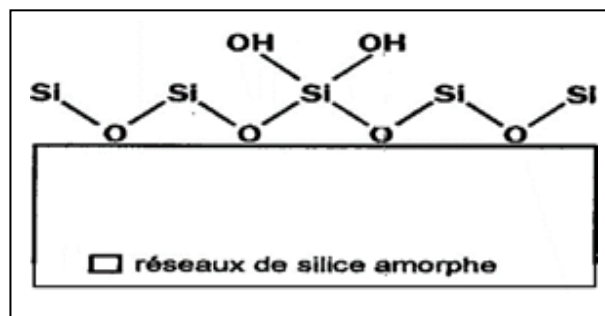


Figure I.3: Structure des groupes silanols géminaux

tandis que les silanols vicinaux sont portés par deux atomes de silicium adjacents (**Figure I.4**).

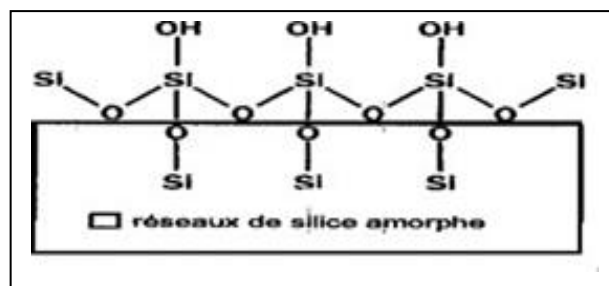


Figure I.4 : Structure des groupes silanols vicinaux.

Ces groupes silanols confèrent à la surface de silice son caractère hydrophile, car ils peuvent interagir avec l'eau par liaison hydrogène. Le nombre de groupes silanols peut influencer la hydrophilicité de la surface. En d'autres termes, les silanols isolés prédominent sur la surface déshydratée, mais lorsque le degré d'hydratation augmente, le nombre de liaisons augmente, ce qui réduit la quantité de silanols libres [12].

Les silanols isolés et liés à la surface de la diatomite peuvent physiquement adsorber l'eau à température ambiante. Les groupements silanols peuvent se dissocier en Si-O^- et H^+ et générer une surface chargée négativement, conférant ainsi à la diatomite une mobilité électrophorétique négative et des propriétés d'adsorption et d'échange de cations. La diatomite peut également présenter une charge électropositive par protonation lorsque le pH est inférieur au pH_{pzc} (pH où la charge nette est nulle), ce qui lui confère une excellente capacité d'adsorption des cations et des anions en modifiant le pH de la solution.

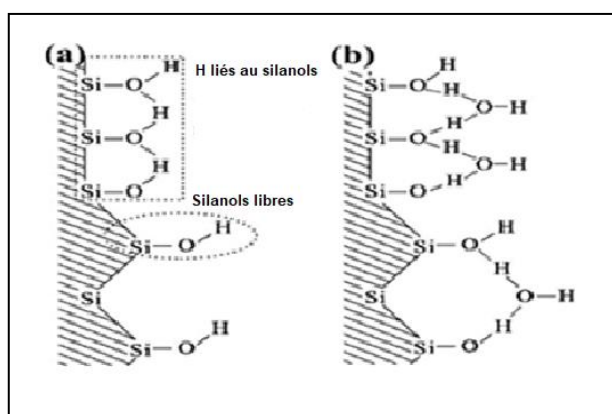
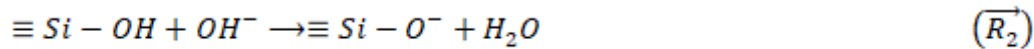


Figure I.5 : Structure hydroxyle à la surface de la diatomite : (a) isolée, (b) liée à l'eau physiquement adsorbée [13].

Les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat se produisent généralement à la surface de l'eau. Cependant, en raison de la quantité limitée de groupes hydroxyle électronégatifs à la surface de la diatomite, il est nécessaire de modifier sa surface pour éliminer les différents métaux lourds présents dans l'eau. Plusieurs méthodes de modification de la diatomite sont utilisées, telles que la calcination, l'acidification et la fonctionnalisation organique. Les groupes silanol isolés (SiOH), les groupes silanol doubles libres ($--i(OH)_2$) et les ponts $-Si-O-Si$ avec des atomes d'oxygène sont séparés à la surface de la silice [14]. (**Figure I.5**)

De plus, une quantité significative de groupes silanol (-OH) est présente à la surface de la diatomite.

Dans une solution aqueuse, les groupes silanol (-OH) s'ionisent et acquièrent ou perdent des protons en fonction du pH. À faible pH, la diatomite se charge positivement en raison de l'acquisition de protons par le groupe (Réaction 1). En revanche, à pH élevé, la surface perd des protons et devient négativement chargée (Réaction 2).



Ainsi, l'ion hydrogène (H^+) entre en compétition avec les cations (ions métalliques) et les groupes chimiques à la surface de la diatomite, constituant le principal processus d'adsorption à faible pH [13].

I.1.6. Les propriétés des diatomite:

La diatomite présente une structure hautement poreuse, une densité faible (entre 0,2 et 0,3, soit 200 à 300 kg/m^3), un coefficient de conductivité réduit, une surface spécifique étendue et une perméabilité extrêmement élevée.

Les diatomites ont plusieurs propriétés distinctives :

- 1) Structure poreuse : Les diatomites possèdent une structure extrêmement poreuse, ce qui leur confère une grande capacité d'absorption et de rétention des liquides.
- 2) Faible densité : Les diatomites ont une faible densité, généralement entre 0,2 et 0,3 g/cm^3 (200 à 300 kg/m^3). Cette légèreté les rend faciles à manipuler et à transporter.

- 3) Isolation thermique : En raison de leur faible conductivité thermique, les diatomites ont
- 4) des propriétés d'isolation thermique efficaces, ce qui en fait un matériau utilisé dans l'industrie de l'isolation.
- 5) Grande surface spécifique : Les diatomites ont une surface spécifique élevée en raison de leur structure poreuse complexe. Cette caractéristique les rend efficaces pour l'adsorption de substances, la filtration et l'échange d'ions.
- 6) Perméabilité élevée : Les diatomites présentent une perméabilité élevée, ce qui signifie qu'elles permettent le passage rapide des fluides à travers leurs pores. Cela les rend utiles dans les applications de filtration et de traitement des eaux.
- 7) Résistance chimique : Les diatomites sont généralement résistantes aux attaques chimiques, ce qui les rend adaptées à une utilisation dans des environnements corrosifs.

I.1.7. L'utilisation de la diatomite :

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques uniques, la diatomite a suscité l'intérêt des chercheurs et a trouvé des applications dans divers domaines. Les premières utilisations de la diatomite remontent à Alfred Nobel, qui l'a utilisée pour fabriquer de la dynamite, et à Wilhelm Berkefeld, qui a développé des bougies filtrantes. De nos jours, l'utilisation de la diatomite continue de se développer de manière intensive. Elle est largement utilisée dans l'industrie alimentaire comme agent de filtration pour les liquides, tels que l'eau, les jus, le vin et l'huile. De plus, la diatomite est utilisée comme charge dans les peintures et les plastiques. Elle présente également une excellente capacité d'adsorption, ce qui en fait un matériau précieux dans ce domaine [15].

Elles sont également utilisées comme supports de catalyseurs dans l'industrie chimique et comme charges dans les bétons d'isolation thermique dans le secteur de la construction. Enfin, les diatomées sont utilisées comme matière première dans la production de verre liquide. Les diatomées sont utilisées pour purifier les eaux potables et industrielles, ainsi que pour l'élimination des substances radioactives[16].

I.2. Micropolluants :

I.2.1. Définition d'un micropolluant :

Le micropolluant est Substance indésirable détectable dans l'environnement à très faibles concentrations ($\mu\text{g/L}$ voire ng/L). Sa présence est, au moins en partie, due à l'activité humaine (procédés industriels, pratiques agricoles ou activités quotidiennes) et peut à ces très faibles concentrations engendrer des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de sa toxicité, de sa persistance et/ou de sa bioaccumulation.

I.2.2. La toxicité des micropolluants :

Les micropolluants sont des composés chimiques toxiques qui peuvent avoir des effets néfastes, voire mortels, sur les organismes vivants, même à de faibles concentrations.

Le tableau ci-dessous montre certains des types et des effets toxiques des micropolluants :

Famille / Sous-famille	Types de toxicité
HAP	Cancérogènes (surtout benzo[<i>a</i>]pyrène), effets perturbateurs endocriniens suspectés.
PCB	Perturbateurs endocriniens et cancérogènes.
PBDE	Troubles du développement, effets sur le foie et la thyroïde (études expérimentales sur des animaux), effets sur l'Homme mal connus.
Solvants chlorés	Intoxications, effets neurologiques et/ou cancérogènes sur le foie et le sang.
Solvants benzéniques	Grande toxicité pour les cellules sanguines et moelle osseuse, cancérogènes (surtout le benzène).
Chloroalcanes	Cancérogènes.
Chlorophénols	Toxiques pour les organismes aquatiques. Irritations (peau et muqueuses), atteintes aux appareils digestif et respiratoire, au système nerveux, effets sur le cœur, le foie, le rein (intoxications accidentelles dans le cadre professionnel).
Chloroanilines	Très toxiques pour les organismes aquatiques. Toxiques pour l'Homme : atteintes respiratoires, méthémoglobinémie.
Alkylphénols	Potentiels perturbateurs endocriniens (miment l'action des œstrogènes).
Phtalates	Toxicité directe faible pour l'écosystème aquatique (faible solubilité dans l'eau). Effets perturbateurs observés sur des poissons, cancérogène (DEHP).
Bisphénol A	Potentiel perturbateur endocrinien sur la faune aquatique et sur l'Homme.
MTBE (méthyl-tert-butyl éther)	Atteintes aux systèmes nerveux, respiratoire et digestif de la souris, effets sur l'Homme mal connus.
Pesticides	Cancérogènes (leucémie, gliome), effets immunitaires, neurologiques ou troubles de la reproduction, réactions allergiques (selon le mode de pénétration dans l'organisme).
Biocides	Forte suspicion de cancérogénicité (formol), d'allergies ou d'effets perturbateurs endocriniens.
Produits pharmaceutiques	Eventuels effets à long terme, en cas de synergie notamment.

Tableau I.2: Effets toxiques des micropolluants d'après le guide des substances toxiques de l'AESN-Aquascop, 2008. [17].

I.2.3. Généralité sur l'arsenic :

I.2.3.1. Définition :

L'arsenic est un élément chimique métalloïde de nombre atomique 33, Il est utilisé dans divers domaines tels que la médecine, l'agriculture, l'électronique et la métallurgie [18]. Cependant, la grande mobilité de l'arsenic dans l'environnement, due à des réactions géochimiques naturelles et aux activités humaines telles que l'exploitation minière et l'utilisation de pesticides, crée des problèmes environnementaux [19].

La contamination de l'eau potable par l'arsenic présente le plus grand risque pour la santé humaine, avec des effets néfastes à long terme. En réponse à sa toxicité et à sa cancérogénicité, l'Organisation mondiale de la santé a réduit la valeur limite de l'arsenic dans l'eau potable à 10 µg/L. Cependant, de nombreux pays ont encore des normes basées sur l'ancienne valeur de 50 µg/L en raison du manque d'infrastructures de test adaptées aux faibles concentrations. La contamination des eaux naturelles par l'arsenic est une préoccupation mondiale, touchant des régions telles que le Bangladesh, l'Inde, les États-Unis, le Canada, l'Angleterre, l'Espagne, la France et le Maroc[20], ce dernier étant le troisième producteur mondial de trioxyde d'arsenic (environ 9000 tonnes/an)

I.2.3.2. Propriétés Physico-chimique de l'arsenic :

L'arsenic appartient au groupe VA de la classification périodique des éléments chimiques, Sa masse atomique est de 74,9 g/mol et il présente un point de fusion de 817°C (à 28 atm), un point de sublimation de 613°C. L'arsenic existe sous plusieurs formes allotropiques, la variété cristalline rhomboédrique étant la plus stable. Il présente des propriétés intermédiaires entre les métaux et les non-métaux. Il partage des caractéristiques métalliques telles que la formation d'alliages, d'oxydes et une conductivité électrique et thermique, ce qui justifie son utilisation dans l'industrie électronique. De plus, l'arsenic a la capacité de former des sels avec de nombreux cations et d'établir des liaisons covalentes avec l'hydrogène et le carbone, ce qui conduit à la formation de plusieurs composés organiques [21].

I.2.3.3. La toxicité de l'arsenic :

L'empoisonnement par l'arsenic est principalement dû à la consommation d'aliments et d'eau contaminés, ainsi qu'à l'inhalation de poussières. Les symptômes précoces incluent la sécheresse de la bouche et de la gorge, la difficulté à avaler, les douleurs abdominales, la diarrhée abondante, l'œdème facial et les anomalies cardiaques[22].

Une consommation à long terme d'eau contaminée par l'arsenic peut entraîner des maladies graves telles que la conjonctivite, l'hyperkératose, l'hyperpigmentation, les maladies cardiovasculaires, la gangrène et la leucomélanose. Des études menées dans des zones endémiques ont montré une corrélation entre la prévalence des lésions cutanées et l'exposition à l'eau potable contaminée par l'arsenic [23]. De plus, des cas de cancers de la vésicule biliaire, du foie, des poumons et des reins ont été observés chez des populations exposées à de fortes concentrations d'arsenic sur de longues périodes, notamment à Taïwan[24].

La forme organique de l'arsenic est considérée moins toxique que la forme inorganique. Selon de nombreuses études, la méthylation de l'arsenic peut être même une voie de désintoxication vue l'affinité réduite de l'arsenic organique envers les tissus humains [25,26].

I.2.4. Généralité sur le chrome :

I.2.4.1. Définition :

Le chrome a été découvert en 1761 et tire son nom du mot grec "khroma" signifiant la couleur. Il a été isolé en 1795 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin[27, 28]. Depuis ses premières utilisations pour la fabrication de pigments vers 1800, Bien que le chrome soit essentiel à des doses très faibles, une exposition répétée à des composés chromés peut être nocive pour la santé humaine. De plus, les rejets importants de chrome provenant de certaines activités industrielles représentent un réel danger pour les écosystèmes [29].

le chrome a trouvé de nombreuses applications industrielles en raison de ses propriétés telles que la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Cependant, les grandes quantités de chrome utilisées et les déchets chromés produits peuvent avoir un impact néfaste sur l'environnement [30].

Le chrome est présent dans notre environnement : il se trouve dans l'air, l'eau, les sols et même dans les organismes vivants. On peut le détecter dans toutes les substances, à des concentrations variant de moins de 0,1 µg/m³ dans l'air à 4 g/kg dans les sols [31].

I.2.4.2. Propriété Physico-chimique de chrome :

Le chrome est un élément chimique métallique de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a. Il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Il a une dureté et une couleur gris acier-argenté. Sa particularité réside dans sa résistance à la corrosion et au ternissement. Il forme exclusivement des liaisons covalentes [32]. Le chrome est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais il est insoluble à froid dans l'eau ainsi que dans l'acide nitrique (HNO₃) concentré ou dilué [33].

I.2.4.3. La toxicité de chrome :

Le chrome est un oligo-élément essentiel à de faibles concentrations, jouant un rôle dans le métabolisme du glucose et des graisses. Le chrome métallique est biologiquement inerte, tandis que le chrome hexavalent est considéré comme un polluant très toxique en raison de ses propriétés cancérigènes et tératogènes. L'absorption de chrome se fait principalement par l'alimentation et l'eau potable. La toxicité du chrome hexavalent est due à sa capacité à traverser les membranes biologiques et à son pouvoir oxydant. À l'intérieur de la cellule, le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent, puis en chrome quadrivalent, où il peut se lier à l'ADN et perturber la réplication normale[34].

À des concentrations élevées, le chrome hexavalent (Cr(VI)) présente des effets toxiques et mutagènes, inhibant le développement des bactéries du sol à des concentrations de 10 à 12 mg/L, tandis que le chrome trivalent (Cr(III)) n'a aucun effet à ces mêmes concentrations. Le chrome affecte également les bactéries saprophytes et nitrifiantes, les champignons filamenteux, les algues et le phytoplancton. Certaines concentrations de chrome peuvent être tolérées par certains micro-organismes [3]

Références bibliographiques

- [1]. Inglethorpe, S.D.J. Industrial minerals laboratory manual: Diatomite. Technical report, British Geological Survey, Nottingham, (1993).
- [2]. Round, Franc Eric, Crawford, Richard M., et Mann, David G. Diatoms: biology and morphology of the genera. Cambridge university press. 747 p. ISBN : 0521363187, (1990).
- [3]. Battarbee, Richard W., Jones, Vivienne J., Flower, Roger J., Camerone, Nigel G., Bennion, Helen, Carvalho, Laurence et Juggins, Stephen. "Diatoms." In Tracking environmental change using lake sediments, p. 155-202. Springer, Dordrecht. Doi: 10.1007/0-306-47668-1_8, (2002).
- [4]. Ferrag, Fatiha. Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomite algérienne par le procédé d'extraction. [en ligne]. Mémoire de Magister : Génie des procédés : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2004.
- [5]. Benkaci, Djamel. Caractérisation et valorisation de la diatomite de Sig (contribution à l'évaluation du potentiel industriel). Mémoire de Magister : Génie Minier : Ecole Nationale Polytechnique, (2015).
- [6]. Belhouadjeb, B. Etude comparatives entre l'exploitation à ciel ouvert et l'exploitation souterraine du gisement de Kieselguhr de Ouillis. Projet de Fin d'Etudes : Mines et métallurgie : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1969).
- [7]. Van Den Broeck, JULES. La Diatomite (Kieselgur), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie. Société des silices fossiles de France, (1948).
- [8]. <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Silice.html>
- [9]. Hamdi, Boualem. Etude physico-chimique de la surface des diatomites, Thèse de Doctorat : Université des sciences et technologie Houari Boumedienne, 1998. [consulté le 16/05/2022].
- [10]. Kadey, F. L. Diatomit, Industrial Rocks And Minerals, Volume I, Society Of Mining Engineers, New York, (1983).
- [11]. Ahlem D , Etude de l'adsorption de colorants par la diatomite Algérienne Mémoire de projet de fin d'études Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur, ENP, 2022.
- [12]. Iler, R.K. The Chemistry of Silica, Wiley interscience, New York, (1979).

- [13]. Zhao, Yan, Tian, Guangyan, Duan, Xinhui, et al. Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no 27, p. 11638- 11652. Doi:10.1021/acs.iecr.9b01941, (2019).
- [14]. Al-ghouti, M., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M. N. M., et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 287, no 1, p. 6-13, (2003).
- [15] Nefzi H, Utilisation de la diatomite Tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. thèse de doctorat , 2020 , Université de Tunis.
- [16] Ahlem D , Etude de l'adsorption de colorants par la diatomite Algérienne Mémoire de projet de fin d'études Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur, ENP 2022
- [17]. <https://hal-enpc.archives-ouvertes.fr/hal-01803319/document>
- [18]. Li Z, Chang P-H, Jiang W-T, Jean J-S, Hong H: Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. *Chemical Engineering Journal* 2011;168:1193-1200.
- [19]. Ellass K, Laachach A, Alaoui A, Azzi M: Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from morocco. *Applied Clay Science* 2011;54:90-96
- [20]. Hajjaji M, Alami A, Bouadili AE: Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. *Journal of Hazardous Materials* 2006;135:188-192.
- [21]. Sheng J, Xie Y, Zhou Y: Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite. *Applied Clay Science* 2009;46:422-424.
- [22]. Hamdaoui O: Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials* 2006;135:264-273.
- [23]. Chang J, Ma J, Ma Q, Zhang D, Qiao N, Hu M, Ma H: Adsorption of methylene blue onto Fe_3O_4 /activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science* 2016;119, Part 1:132-140.
- [24]. Narine DR, Guy RD: Interactions of some large organic cations with bentonite in dilute aqueous systems. *Clays Clay Miner* 1981;29:205-212
- [25]. Dotto GL, Pinto LAA: Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 2011;187:164-170.

- [26]. Gil A, Assis FCC, Albeniz S, Korili SA: Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. *Chemical Engineering Journal* 2011;168:1032-1040
- [27]. Ayral C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- [28]. Lakhale R., Sadik R., Sabbar E., Elimination du chrome trivalent d'un rejet de tannerie par un hydroxyde double lamellaire calciné, *Journal of Materials and Environmental Science* 5 (S2) (2014) 2403-2408.
- [29]. Trifi I. M, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat, Université de Tunis, (2012).
- [30]. Nordine N., Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, Thèse de Doctorat, Université de Sidi Bel Abbés, (2018)
- [31]. Aziri S., Utilisation des déchets agro-industriels pour l'élimination du chrome hexavalent en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2018).
- [32]. Alloway B. J, Heavy metals in soils. Second edition, Blackis Academic and Professional, London (1995) 368..
- [33]. Chiffoleau J. F, Le Chrome en milieu marin. Ifremer N°8, France, (1994).
- [34]. Desjardin V., Réduction du chrome (VI) par la souche *Streptomyces thermocarboxydus* NH50 isolée à partir d'un sol pollué, Thèse de Doctorat, École doctorale de Chimie de Lyon (2002).
- [35]. Fourest E., Définition et caractéristique des métaux lourds, Article, Institut numérique des recherches scientifiques, (1993).

Chapitre II

Techniques de caractérisation et principe de l'adsorption

II.1. Les techniques de caractérisation

II.1.1. Introduction

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes d'analyses utilisées, celles qui permettent de caractériser les propriétés structurales et textural d'argile et pouvant être étudiées à différentes échelles avec des méthodes appropriées. L'étude à l'échelle moléculaire est obtenue par spectroscopie infrarouge (IR), Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX), à l'échelle atomique par microscopie électronique à balayage (MEB), mesure de la surface spécifique (B.E.T) et analyse enthalpique différentielle (DSC), la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X et l'analyse granulométrique par sédimentation, les pertes en masse caractéristiques des produits ont été déterminées par thermogravimétrie (ATG). D'autre part, l'analyse spectrophotométrie UV-Visible qui permettant de connaître les propriétés de la phase liquide (colorants et pesticides).

Et dans la deuxième partie, nous aborderons la définition de l'adsorption. [1]

II.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification les minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux (« impuretés ») associés. [2]

Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X sans perte d'énergie par les particules de la matière chargée par des électrons dans les matériaux cristallins, la quantité de rayonnement diffusé est considéré importante que dans les directions pour lesquels les rayons diffusés sont en phase. L'observation d'un rayonnement diffracté est soumise à des conditions relatives à la présence d'interférences cohérentes ou constructives. La loi de Bragg établit la condition à la diffraction deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n =$ nombre entier) leur longueur d'onde.

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

Où

λ : longueur d'onde de rayonnement utilisé

θ : angle de réflexion

d : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille

n : l'ordre de réflexion

Cette équation permet de déterminer les équitantes des différentes familles de plans du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent limiter l'étendu des domaines diffractant en phase.

Le domaine cohérent peut être

déterminer à partir de l'équation de Sherrer (1918):

$$d_{hkl} = \theta \lambda \cos l_{hkl} K'$$

Où

d_{hkl} : la longueur du domaine cohérent selon la direction hkl.

l_{hkl} : la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radian).

K' : une constante dépendante de l'appareil utilisé.

λ : la longueur d'onde du rayonnement ;

θ = l'angle de diffraction. [3]

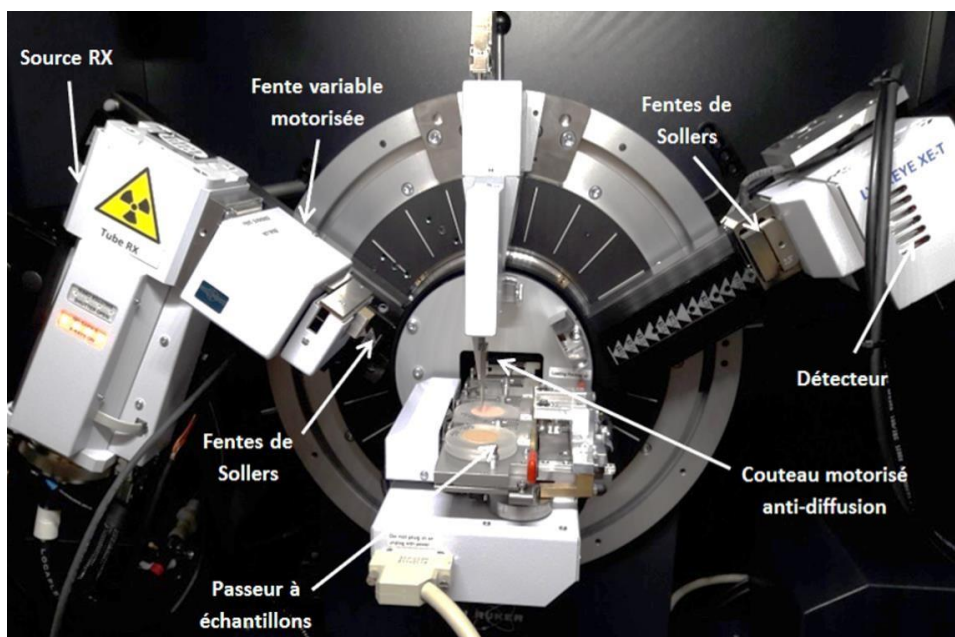


Figure II.1.Appareil en configuration DRX - Bragg Brentano. [4]

II.1.3. Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule.

La spectrométrie infrarouge qui est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié. [5]

Le principe fondamental de cette technique repose sur la transmission d'un faisceau de lumière infrarouge à travers l'échantillon à analyser. La lumière transmise est ensuite dispersée par un prisme ou un réseau optique dans un monochromateur. Un détecteur convertit le rayonnement en signal électrique, qui est amplifié. Le spectre IR peut être obtenu pour des substances de toutes natures physiques. Les appareils modernes sont généralement contrôlés par un ordinateur, permettant différentes représentations des résultats. L'émergence de spectromètres à transformée de Fourier abordables a élargi les applications de l'infrarouge moyen. Auparavant, il était principalement utilisé pour l'analyse qualitative organique et la détermination de structures basées sur les spectres d'absorption, mais il est désormais utilisé pour l'analyse quantitative d'échantillons complexes en spectrométrie d'absorption et d'émission.

Le domaine infrarouge, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).

-lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400cm^{-1}). [6]

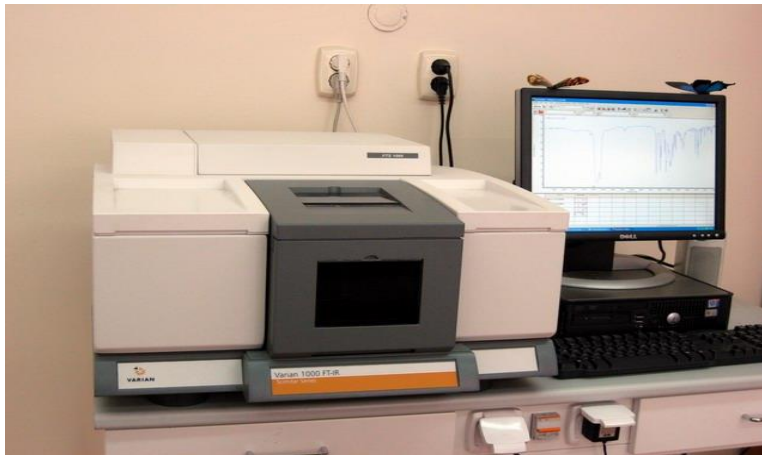


Figure II.2. Un spectromètre infrarouge. [7]

II.1.4. La microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode non destructive utilisée pour analyser des échantillons et obtenir des informations sur leur morphologie, leur cristallisation, ainsi que pour estimer la taille des cristallites et l'épaisseur de l'échantillon. [8]

Cette technique de microscopie repose principalement sur les interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons est utilisé pour balayer la surface de l'échantillon à analyser, ce qui entraîne l'émission de certaines particules. Des détecteurs sont utilisés pour analyser ces particules et reconstruire une image de la surface de l'échantillon. De plus, une sonde électronique est projetée sur l'échantillon, ce qui génère des électrons secondaires. Ces électrons secondaires sont dirigés vers un détecteur spécialisé qui amplifie le signal. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon et de la topographie de la zone considérée. [9]



Figure II.3. La microscopie Electronique à Balayage. [10]

II.1.5. Porosimètre à gaz (BET)

Le technique d'analyse par BET, développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938, est basée sur la théorie de l'adsorption isotherme en multicouches de gaz. Son principe consiste à mesurer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon, afin de déterminer sa surface spécifique. La surface spécifique représente généralement la surface totale accessible aux molécules et aux atomes par unité de masse de l'échantillon. Cette méthode se base sur l'adsorption de gaz à très basse température, où les forces de Van der Waals jouent un rôle crucial en agissant sur les molécules de gaz. Ces forces se manifestent à des températures basses, indépendamment de la nature chimique des substances présentes. Le calcul de la surface spécifique repose sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption, qui est mesurée expérimentalement. L'équation de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est appelée équation de BET

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \left[\frac{1}{V_m \cdot C} \right] + [(C - 1)(V_m \cdot C)] * \left[\frac{P}{P_0} \right]$$

Avec :

P : Pression d'équilibre

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à une pression *P*

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide avec une monocouche d'adsorbat.

C : constant du système gaz-solide étudié

Le volume V_m est calculé à partir de cette équation, ce qui permet ensuite de déterminer la surface spécifique à l'aide d'une équation spécifique.

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m N_a \sigma}{22.414} \right)$$

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

m : masse de l'échantillon (g)

22.414 : volume occupé par une mole de gaz ($l mol^{-1}$)

N_a : Nombre d'Avogadro ($6.0224 \cdot 10^{-19}$)

σ : Surface occupé par une molécule d'adsorbat

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide avec une monocouche d'adsorbat. [11]

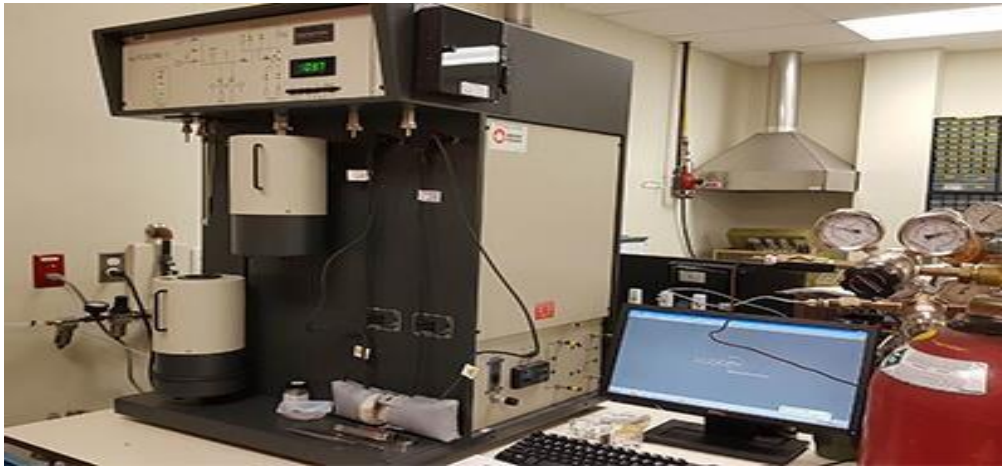


Figure II.4 : Prosimètre à gaz BET Quant achrome. [12]

II.1.6. La spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse permettant d'identifier et de quantifier les éléments chimiques dans un échantillon. Elle est utilisée pour divers matériaux solides et liquides. Cette méthode offre une large plage de concentration, de quelques parties par million à 100%, et fournit des résultats précis et reproductibles. Elle couvre l'ensemble des éléments chimiques du béryllium à l'uranium.

Cette technique repose principalement sur Placer l'échantillon à analyser sous le faisceau de

rayons X, ce qui entraîne une excitation des atomes constitutifs de l'échantillon. Les atomes excités reviennent ensuite à leur état fondamental en émettant de l'énergie sous forme de photons X. Chaque atome émet des photons avec des énergies et des longueurs d'onde spécifiques, ce qui permet d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon. L'analyse du rayonnement X secondaire permet également de déterminer la concentration massique de ces éléments. [13]



Figure II.5. Spectromètre de fluorescence X. [14]

II.1.7. Analyse Thermique Différentielle ATD

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une technique largement utilisée pour déterminer les températures auxquelles des modifications se produisent dans un matériau lors d'un traitement thermique. Cette méthode consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon (t_e) et une référence (t_r) inerte thermiquement, tandis qu'ils sont soumis à une variation programmée de température dans des conditions contrôlées.

Les transitions de phase et l'évaporation de solvants se manifestent généralement par des pics endothermiques, indiquant une absorption de chaleur, tandis que des processus tels que la cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions se caractérisent par des pics exothermiques, indiquant une libération de chaleur. Ainsi, l'ATD permet d'observer et de quantifier ces changements thermiques, offrant ainsi des informations précieuses sur les propriétés et les comportements thermiques des matériaux.

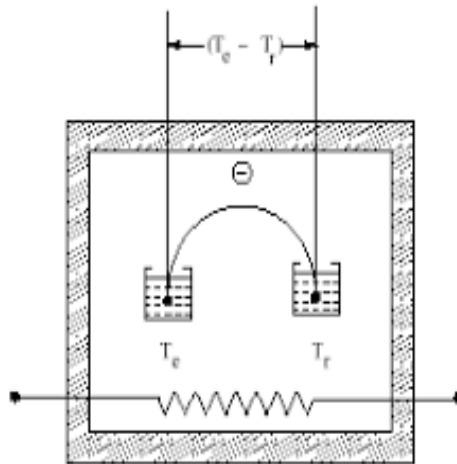


Figure II.6. La technique ATD selon ICTAC. [15]

II.1.8. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) une technique dans laquelle le flux thermique (puissance thermique) à un échantillon est mesuré en fonction du temps ou de la température pendant que la température de l'échantillon est programmée, dans une atmosphère contrôlée. En pratique, la différence de flux thermique entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset référence (vide ou non) est mesurée. [16]



Figure II.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC). [17]

II.1.9. La Technique Thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à contrôler la masse d'une substance en fonction de la température ou du temps lorsqu'elle est soumise à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée.

Cette méthode est principalement utilisée pour l'étude des matériaux dans une plage de température allant de l'ambient à +1500 °C. Lorsque l'on chauffe un matériau argileux, cela entraîne la libération des matières organiques, la perte de l'eau de constitution de certaines espèces minérales telles que la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Ainsi, il est possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la substance étudiée. Cela constitue le principe de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG). [18]

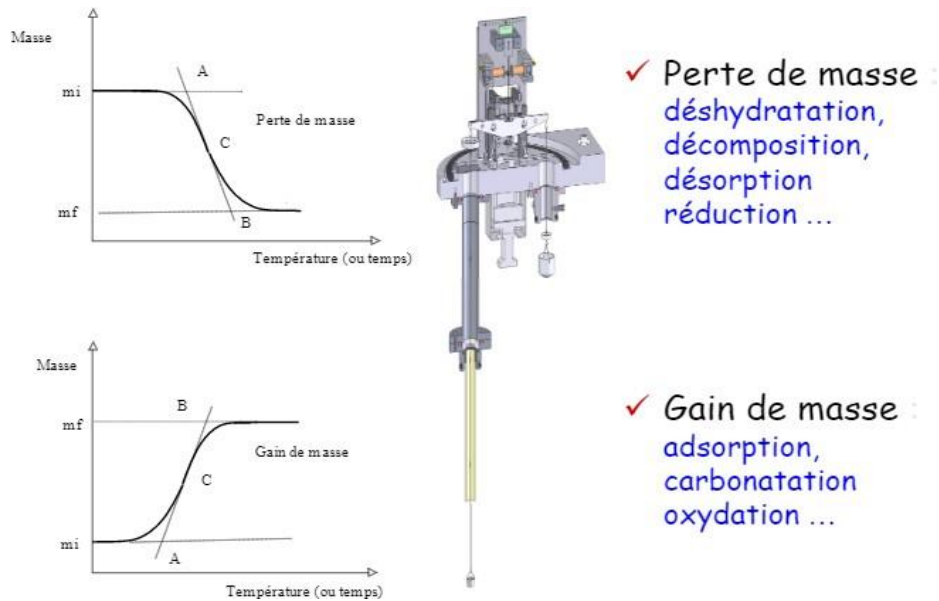


Figure II.8.La mesure thermogravimétrique. [19]

II.1.10. Spectrophotométrie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible est une technique utilisant des photons dans les domaines de l'ultraviolet, du visible et du proche infrarouge pour mesurer l'absorption de la lumière par une substance chimique. Elle repose sur la relation entre l'absorption de la lumière par une solution et la nature ainsi que la concentration de la substance.

Cette technique repose principalement sur l'absorption de la lumière par les molécules, ce qui entraîne une augmentation de leur énergie interne, principalement électronique. Cela se produit lorsque les électrons responsables des liaisons dans la molécule passent de l'état fondamental à un état excité. Les calculs d'absorbance basés sur la loi de Beer-Lambert sont utilisés pour quantifier les composés dans le domaine UV et visible, et ces mesures sont couramment utilisées en calorimétrie. la loi de Beer Lambert qui s'exprime sous la forme :

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

T : transmittance souvent exprimée en (%).

I : intensité de la lumière transmise I toujours inférieure à I_0 .

I_0 : intensité de la lumière incidente.

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorption A (ou densité optique) et la transmittance (T).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité)

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante ($\text{mol} \cdot \text{dm}^3$).

L : La longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm). [20]



Figure II.9: Spectroscopie UV-Visible . [21]

II.2. Adsorption

II.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbé, se fixent à la surface d'un solide, appelé adsorbant. C'est un processus physico-chimique qui entraîne une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption sur un solide peut également être définie comme la concentration de molécules d'une phase gazeuse ou liquide à la surface géométrique du solide ainsi qu'à sa surface interne, présente dans sa porosité.

L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, est étroitement lié au mécanisme de l'adsorption. [22]

II.2.2. Les types d'adsorption

II.2.2.1. L'adsorption physique (physisorption) : L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible qui résulte de la fixation des molécules d'adsorbé (fluide) sur la surface d'adsorbant (solide). Ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, et donc l'adsorption physique se produit sans destruction ou modification de la structure moléculaire.

II.2.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption) : L'adsorption chimique ou chimisorption résulte d'une interaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbé et la surface d'adsorbant. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Ainsi, la chimisorption est généralement irréversible et lente. Elle se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. [23]

II.2.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires, en effet, pour que l'adsorbât termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (Figure II.11).

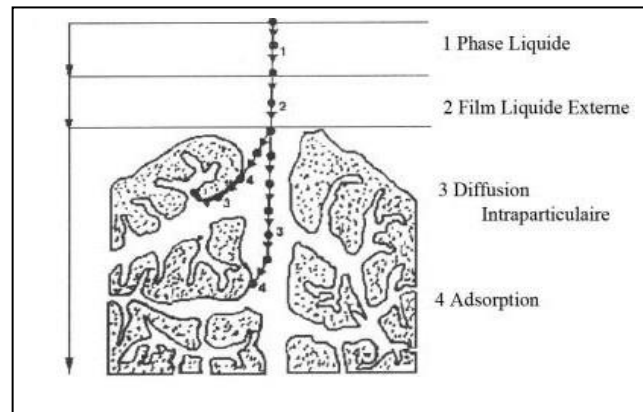


Figure II.10. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

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

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (diffusion du soluté à travers le film liquide vers la Surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [24]

II.2.4. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption se réfère à la façon dont la quantité adsorbée évolue en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution est influencée par plusieurs facteurs, tels que la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat, ainsi que la vitesse d'agitation du milieu.

Les études ont démontré que l'adsorption des adsorbats se produit relativement rapidement sur un solide non poreux. L'équilibre est généralement atteint en quelques minutes seulement. En revanche, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente. [25]

II.2.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations de la quantité d'adsorbat adsorbée en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) par rapport à l'adsorbant. Elles permettent de caractériser le comportement des systèmes adsorbant/adsorbât. Ces isothermes sont exprimées mathématiquement

II.2.5.1. Classification des isothermes

L'isotherme de type I : Le milieu ne contient que des micropores saturés, appelée aussi isotherme de Langmuir, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption monocouche.

L'isotherme de type II : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbé.

L'isotherme de type III : Le milieu est de même type que pour les isothermes de type II, mais les interactions (milieu poreux : gaz adsorbé) sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.

L'isotherme de type IV : Elle correspond à un milieu méso poreux dans lequel se produit un condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en générale une hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

L'isotherme de type V: Le milieu est de même type que pour les isotherme de type IV, mais les interactions (milieu poreux /gaz adsorbé) sont faibles, ce type d'isotherme est rarement rencontré.

L'isotherme de type VI : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches se forment les unes après les autres. [26]

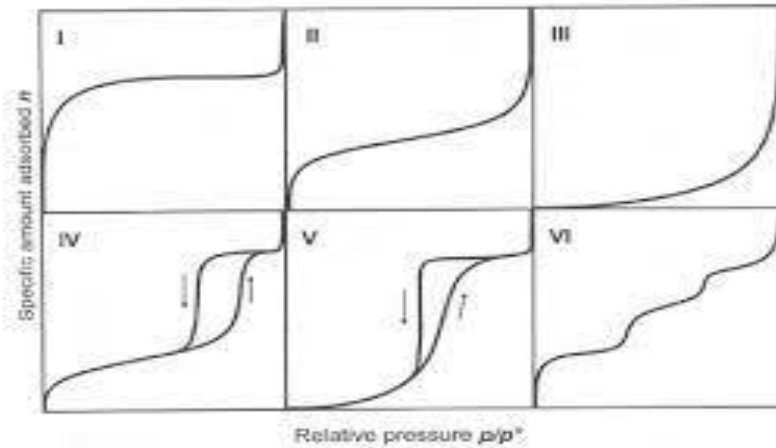


Figure II.11. Classification des isothermes d'adsorption. [27]

II.2.6. Les modèles d'adsorption :

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

➤ Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich a été représentée la première fois en 1926, elle est une isotherme empirique basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est supposé que plus les sites de fixation sont occupés, plus la liaison diminue avec l'augmentation du taux d'occupation du site.

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

q_{ε} : capacité d'adsorption.

K_F : caractérise le pouvoir adsorbant du support.

C_{ε} : concentration en équilibre d'adsorbant en solution.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite.

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H.

➤ Isotherme de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir s'applique dans le cas où seules les molécules de la monocouche peuvent être adsorbées sur la surface de l'adsorbant. L'adsorption de la monocouche est distinguée par le fait que la quantité adsorbée atteint une valeur maximum aux concentrations modérées. Ceci correspond à la saturation complète de la surface de l'adsorbant par un seul couche de l'adsorbat qui reste constante à des concentrations plus élevées en adsorbat. La formule de Langmuir peut être décrite par l'équation :

$$q_{\varepsilon} = q_{max} \cdot \frac{K_l C_{\varepsilon}}{1 + K_l C_{\varepsilon}}$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\frac{1}{q_{\varepsilon}} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max} K_l} \right) \cdot \frac{1}{C_{\varepsilon}}$$

$q_{max} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$: le taux maximum d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface.

$K_l (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$: la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constante de

vitesse d'adsorption et de désorption. [28]

II.2.7. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

- **Nature de l'adsorbant :**

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories : les adsorbants apolaires, qui ont une affinité plus grande pour les substances non polaires, et les adsorbants polaires, qui adsorbent les électrolytes, rendant ainsi l'adsorption sélective. Selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions peuvent être retenus.

- **Influence de l'adsorbat :**

L'adsorption est également influencée par la structure chimique des substances dissoutes. Ainsi, les composés aromatiques ont tendance à être mieux adsorbés que les composés aliphatiques ayant le même nombre de carbones.

- **Effet de la surface spécifique :**

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique. En général, seule une fraction minime de la surface totale disponible à l'adsorption correspond à la surface spécifique externe. Cette surface totale peut être augmentée en broyant la masse solide, ce qui multiplie sa porosité totale.

- **Effet de l'agitation :**

Les expériences démontrent que le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation peuvent avoir une influence parfois significative sur la quantité adsorbée. [29]

- **Influence du pH :**

Le pH joue un rôle prédominant dans le processus d'adsorption. Il a un impact direct sur la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. En général, un pH bas favorise l'adsorption des anions, tandis qu'un milieu alcalin favorise celle des cations.

- **Influence de la température :**

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs interactions à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou isothermique. Par conséquent, la température joue un rôle clé. Une augmentation de la température favorise les processus de chimisorption, tandis qu'une diminution favorise l'adsorption physique. [30]

- **Masse de l'adsorbant :**

La structure de l'absorbant elle joue un rôle important pour la disposition des molécules sur la surface du l'adsorbat

L'adsorption d'une substance donnée dans une solution croit avec la masse d'adsorbant, si on a la taille des particules de l'adsorbant est petite, et la surface de contact est grand. Si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas

Du fait du cout élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide solide optimal est recommandé

- **Concentration de l'adsorbat :**

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables

- **La Force ionique :**

Dans les solutions diluées, le coefficient d'activité d'un électrolyte fort donné est le même dans toutes les solutions de même force ionique. [31]

Références bibliographiques

- [1] Bouazza F, « Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose », Thèse de doctorat. 2019, l'université de Tlemcen-Algérie..
- [2] Bentahar Y, « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », thèse de doctorat. 2016. Université de Nice Sophia Antipolis
- [3] Nefzi H, *Utilisation de la diatomite Tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques*. thèse de doctorat , 2020 , Université de Tunis.
- [4] "<https://ites.unistra.fr/services-plateformes/diffractometre-rx>," [Online].
- [5] Khaldi K, « *élimination de polluants en milieu aqueux par matériaux aluminosilicates*.. d'origine algérienne : diatomite et diatomite activée », Thèse de doctorat .2018. L'université d'Oran.
- [6] Djeribiai W ; Chegaar O, « *Elimination de polluant organique (phénol) par adsorption sur argile naturelle*., thèse MASTER 2018. Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued
- [7] "https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge," [Online].
- [8] Belghazi A, Zourgui B, Adsorption du bleu de méthylène par l'argile illitmontmorillonite de la région de Naima -Tiaret -Algérie chimiquement modifiée. Thèse de Master, 2021-2022. Université de Tissemsilt
- [9] Nefzi H, *Utilisation de la diatomite Tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques*. thèse de doctorat , 2020 , Université de Tunis.
- [10] "<https://georesources.univ-lorraine.fr/fr/content/microscopes-electroniques-balayage-0>," [Online].
- [11] Nefzi H, *Utilisation de la diatomite Tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques*. Thèse de doctorat, 2020, Université de Tunis.
- [12] «https://oraprdnt.uqtr.quebec.ca/pls/public/gscw045a.afficher_sommaire?owa_no_s_ite=20&owa_no_fiche=73&owa_no_champ_selectionne=1&owa_no_choix_selectio nne=291431,» [En ligne].
- [13] «<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01393984/document>,» [En ligne].

- [14] "<https://www.usherbrooke.ca/pram/les-techniques/rayons-x/fluorescence-x>," [Online].
- [15] <http://thesis.univ-biskra.dz/2433/4/chapitre%202.pdf>
- [16] «<https://docplayer.fr/17702388-Les-differentes-techniques-d-analyse-thermique-et-de-calorimetrie-au-service-de-l-expertise-chimique-pierre-le-parlourer-leparlourer-orange.html>,» [En ligne].
- [17] "https://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry," [Online].
- [18] "<http://thesis.univ-biskra.dz/2209/5/Chapitre%20II%20M%C3%A9thodes%20d%27analysesx.pdf>," [Online].
- [19] "<https://docplayer.fr/17702388-Les-differentes-techniques-d-analyse-thermique-et-de-calorimetrie-au-service-de-l-expertise-chimique-pierre-le-parlourer-leparlourer-orange.html>," [Online].
- [21] Djeribiai W ; Chegaar O, «*Elimination de polluant organique(phénol) par adsorption sur argile naturelle.*», thèse Master 2018. Université Echahid Hamma Lakhdar - El Oued
- [21] «<https://perso.u-cergy.fr/~ahonecker/departement/www.u-cergy.fr/fr/ufr-sciences-et-techniques/departement-de-chimie/equipement/uv.html>,» [En ligne].
- [22] Khalla M « Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à partir de l'argile locale et application dans le traitement des rejets industriels» Mémoire du projet de fin d'étude Master 2 .2021.Université de 8 mai 1945
- [23] Soumia M, élaboration d'un composite amidon argile en vue de son application dans le traitement des effluents liquides ; Mémoire de projet de fin d'études Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur, ENP 2022.
- [24] ZEN S, « Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie». Thèse de doctora, 2015. Université 8 mai 1945 de Guelma
- [25] Dahamni K, Préparation des argiles modifiées par des liquides ioniques, Applications à l'adsorption des polluants toxiques. thèse de magistère, 2014/2015, Université Ibn Khaldoun-Tiaret.
- [26] Ouazzani F, Ziani H, Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida. thèse de Master, 2015 /2016. université de Saida

[27] "<https://www.doc-developpement-durable.org/file/Energie/Solaire-thermique/cours/cours%20isotherme%20de%20sorption.pdf>," [Online].

- [28] Bouami M , adsorption d'un colorant eosin Y disodique (EYD) dans des solution aqueuse par la bentonite sodée ; Thèse de Master, 2020/2021. Université sidi bel abbes
- [29] Belghazi A, Zourgui B, Adsorption du bleu de méthylène par l'argile illite-montmorillonite de la région de Naima -Tiaret -Algérie chimiquement modifiée. Thèse de Master, 2021-2022. Université de Tissemsilt
- [30] Bentahar Y, «Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse». thèse de doctorat, 2016
- [31] Boudia R, «étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active» ». Thèse de doctorat, 2021. Université de sidi bel abbés

Chapitre III

**Etude de l'acidité des diatomites fonctionnalisés :
Piégeage/Élimination des métaux Chrome et Arsenic**

III.1. Etude de l'acidité de la diatomite fonctionnalisée

III.1.1. Introduction

Afin de mettre en valeur la corrélation qui existe entre pouvoir catalytique et/ou adsorbant des diatomites, il est important d'étudier l'acidité de ces matériaux. Ainsi, l'acidité des matériaux poreux peut être étudiée par différentes méthodes (Hammett, FTIR in-situ, etc...) et vu les moyens de travail dont nous disposons, nous avons opté pour la méthode de titrage potentiométrique qui donne des résultats satisfaisants. Cette méthode consiste en l'étude des échantillons de diatomite traités au préalable avec des solutions de NH_4Cl et HCl et calcinés ensuite à différentes températures, par titrage avec une solution basique de normalité connue. La thermogravimétrie de ces deux types d'échantillons permet le calcul du pourcentage de la perte en poids. La combinaison de ces deux techniques : la thermogravimétrie et les mesures de titrages potentiométriques des échantillons échangés avec les solutions de NH_4Cl et HCl à différentes températures de calcination s'est avérée un bon moyen pour la détermination de la nature et la source des différents sites acides (Brønsted et Lewis) existants dans les matériaux de diatomite qui présentent une porosité méso/microporeux.

III.2. Partie expérimentale

III.2.1. Traitement des échantillons

La diatomite utilisée pour l'élaboration de ce travail, provient du gisement de SIG (MASCARA), est traitée thermiquement et chimiquement dans le laboratoire de pédagogie de Chimie de la Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique. Dans le but d'étudier l'acidité, nous avons suivi la procédure :

Une moitié est échangée 3 fois avec une solution (20 à 30) % de NH_4Cl à reflux ($T= 90^\circ\text{C}$)

pendant 2h 30mn avec un rapport
$$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{\text{matériau}} = 12$$

Une deuxième partie est échangée 3 fois avec une solution (1 à 2)N de HCl à reflux ($T=$

90°C) pendant 2h 30mn avec rapport
$$\frac{\text{HCl}}{\text{matériau}} = 12$$

Après ce traitement les échantillons sont lavés avec de l'eau désionisée et séchés à une température de 110°C dans l'étuve. L'analyse chimique des deux échantillons est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III-1: Résultats des analyses chimiques des diatomites traitées.

% de la perte en poids	Na ⁺ -diatomite	NH ₄ ⁺ -diatomite	H ₃ O ⁺ -diatomite
Na ₂ O	0,95	<0,02	<0,02
(NH ₄) ₂ O	/	1,20	/
SiO ₂	78,2	81,3	81,9
Al ₂ O ₃	2,4	2,5	2,61

III.2.2. Mesures d'acidité

Les échantillons traités NH₄⁺-diatomite et H₃O⁺-diatomite, calcinés à différentes températures pendant 2^h 30min, sont échangés avec une solution concentrée de NaCl 4,0M. Cette opération terminée, nous procédons au titrage des deux solutions, avant et après filtration, avec une solution basique de normalité connue :

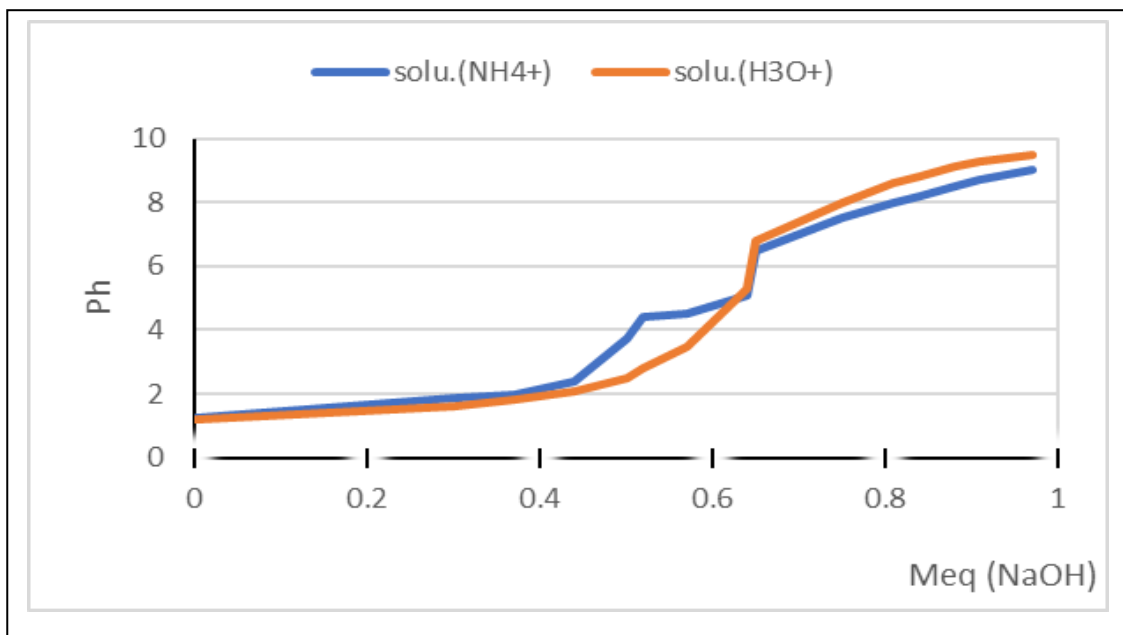


Figure III.1 : titrage des solutions des diatomites échangées avec des solutions de. NH₄Cl et HCl

Remarque : Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons NH_4^+ -diatomite et de H_3O^+ -diatomite calcinés à différentes températures, révèlent une structure des matériaux conservée à 450°C et 750°C et est partiellement détruite à 1050°C .

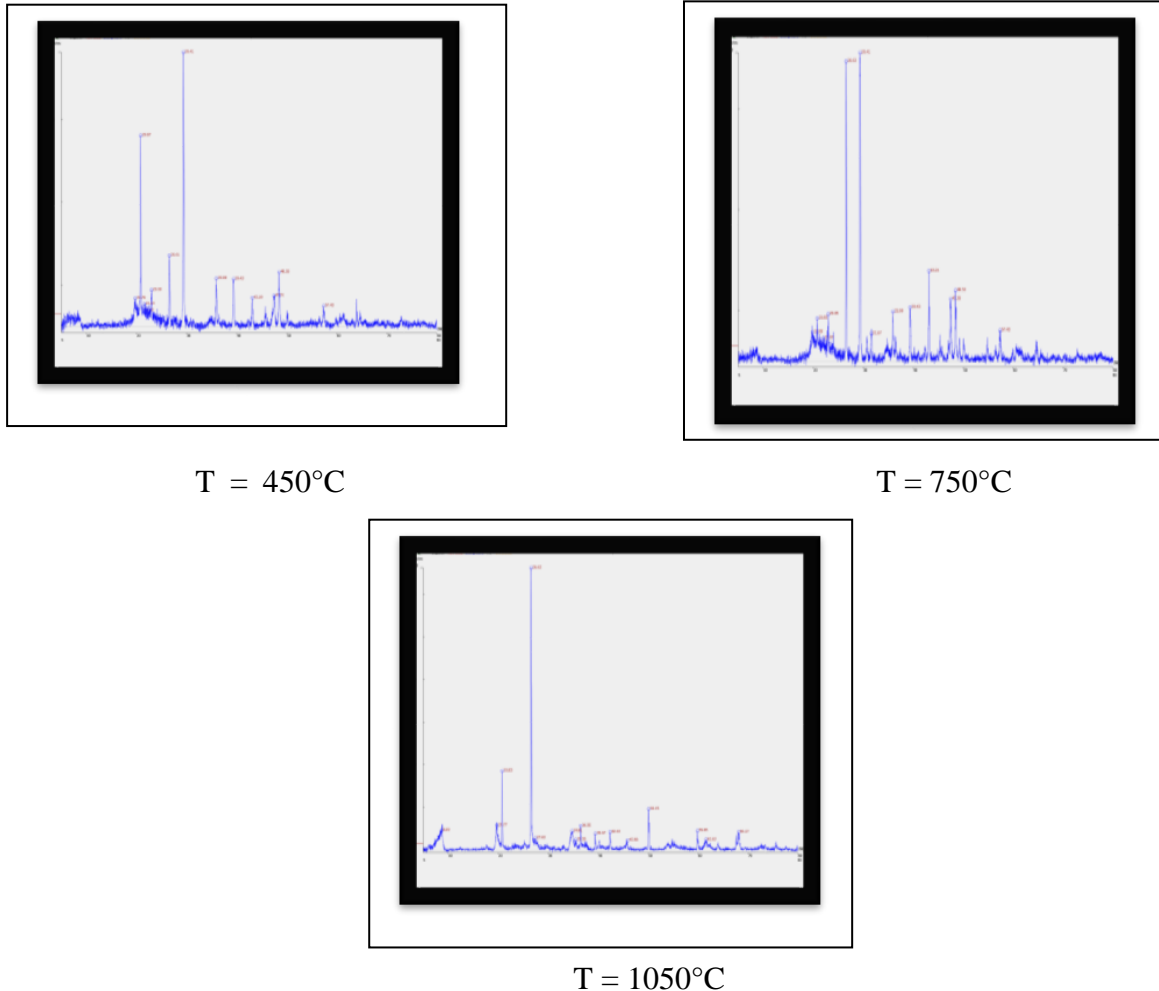


Figure III.2 : Les spectres de diffraction de rayons X des échantillons NH_4^+ -diatomite et de H_3O^+ -diatomite à différents température

III.2.3. Courbes thermogravimétriques :

a .Courbe thermogravimétrique de l'échantillon NH_4 -diatomite :

Le thermogramme des échantillons de NH_4 -diatomite donné par la figure 2a, à 450°C et 750°C montre l'existence de deux points d'inflexions caractéristiques, l'un se situant entre 250°C et 400°C et l'autre entre 750°C et 960°C . Ces deux points correspondent respectivement à la décomposition de NH_4^+ qui se produit entre 250°C et 400°C , et à la déshydroxylation structurale (départ de molécules d'eau appartenant à la structure de la matériaux mésoporeux) qui se produit à haute température. La désamination ainsi que la

déshydroxylation des matériaux diatomite ont été suivies par spectroscopie infra-rouge qui montre une diminution progressive de la longueur d'onde de la bande de vibration de la liaison N—H (3610 cm^{-1}) et elle disparaît complètement à $T = 400^\circ\text{C}$. Nous remarquons simultanément une augmentation de la bande IR de la liaison O—H qui disparaît vers les hautes températures. Ceci confirme la déshydroxylation. La perte en poids, relative à l'échantillon NH_4^+ -DIATOMITE, de NH_3 par rapport à AlO_4^- est de 0,88 ce qui est en bon accord avec la valeur trouvée par analyse chimique (tableau 19). Il est de même pour la déshydroxylation à hautes températures, dont la valeur trouvée par thermogravimétrie et analyse chimique sont identiques et avoisine l'unité.

Notre étude confirme les schémas réactionnels avancés par Rabo et collaborateurs:

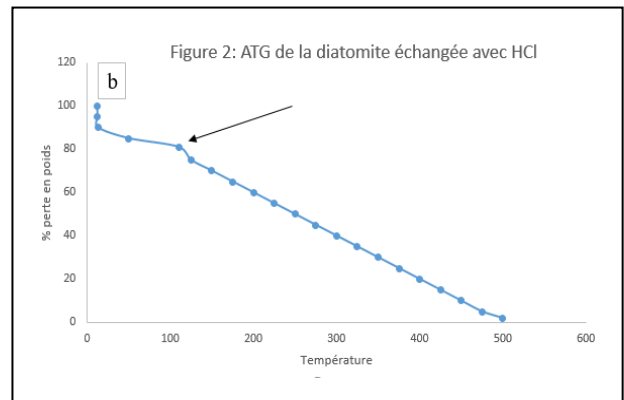
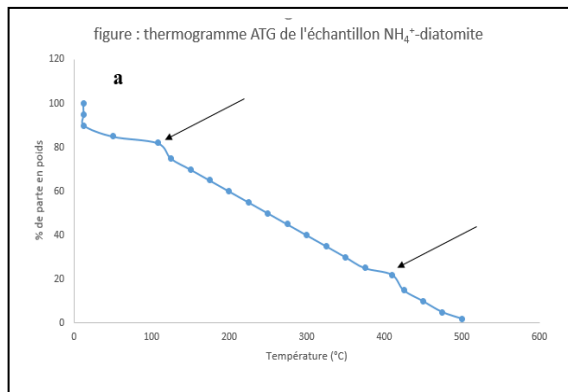
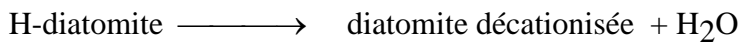
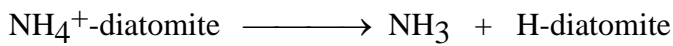


Figure III-3: Thermogrammes des échantillons diatomite échangés aux HCl (b) et NH_4Cl (a)

Tableau III-2: différentes étapes de la perte en poids en analyse thermogravimétrique des échantillons NH_4^+ -diatomite et H_3O^+ -diatomite.

T(°C)	Domaine de température	250-400	750-1000	<u>Déviati</u> on Théorique
Etape	Nbre de moles (NH_3)	0,95	/	0,85 \longrightarrow 0,07
	Perte en poids (%)	0,85	/	0,95 \longrightarrow 0,08
étape II	Perte en poids (%)	0,53	0.50	0,53 \longrightarrow 0,02
	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,96	0,96	0,96 \longrightarrow 0,06 0,50 \longrightarrow 0,03
		NH_4^+	H_3O^+	

La spectroscopie infra-rouge est une méthode quantitative, elle consiste à étudier les intensités des bandes qui demeurent inchangées avec la nature du cation, le degré d'échange de la base et avec la force des sites acides. On peut, par exemple suivre l'adsorption de la pyridine ou tout autre base (ChapII.[5]) sur d'autres matériaux comme les zéolithes afin de détecter les différents modes de vibration, et par suite localiser les différents types de sites acides. Les différents modes de vibration de quelques bases sont résumés dans tableau suivant.

Tableau III.3 : Les différents modes de vibration de quelques bases .

Mode de vibration	Diatomite-Bronsted	Diatomite-Lewis
1	1655 F	1595 F
3	1627 F	1575 moy
2	1490 TF	1490 F
1	1550 moy	(1455-1442)TF

III.2.4. Interpretations des courbes de titrages potentiométriques des échantillons NH_4^+ -diatomite et H_3O^+ -diatomite :

a-Courbe potentiométrique de NH_4^+ -Diatomite :

Les courbes de titrages potentiométriques des filtrats des échantillons NH_4^+ -diatomite sont montrés sur les figures (III-4 et III-5). Nous observons des points d'inflexions pour les échantillons calcinés à 450°C et 750°C inexistant pour l'échantillon calciné à 1050°C à des pH bas et d'autres points d'inflexions à des pH relativement élevés. Cette constatation est expliquée par l'existence de deux types de sites acides, l'un fort attribué à la présence d'ions hydroniums H_3O^+ , et l'autre faible dû à la présence d'ions hydroxoaluminium. La différence entre le pH calculé et le pH mesuré, donnée dans le tableau 21, est une échelle importante qui met en évidence la présence de sites acides autres que les sites (H_3O^+). D'après les rapports H^+/AlO_4 , nous remarquons que le 1/3 des sites (protons) sont déshydroxylés à $T= 450^\circ\text{C}$ et le 1/3 restant à $T= 750^\circ\text{C}$. Pour les échantillons calcinés à 1050°C l'acidité est quasi-nulle

b-Courbe potentiométrique de H_3O^+ -diatomite :

Les courbes de titrages potentiométriques des échantillons H_3O^+ -diatomite, donnés sur les figures (III-4 et III-5), traités à différentes températures ne montrent pas l'existence des points d'inflexions remarquables dans le cas précédent à des pH bas, mais seulement ceux correspondants au pH relativement élevé. A l'exception de cette remarque les deux courbes présentent la même allure. La différence entre le pH calculé et le pH mesuré n'est très grande apportant une confirmation supplémentaire de la non-existence de sites faibles contrairement trouvé pour les échantillons NH_4 -diatomite.

Tableau III-4: titrage des solutions des échantillons NH_4^+ -diatomite et H_3O^+ -diatomite (avant filtration)

Echantillons	Température de Calcination (°C)	pH d' \leftrightarrow de la solution de NaCl	Titration (meq/g)		
			Bronsted	Lewis	total
M+ -diatomite					
H_3O^+ - diatomite	450	$\approx 1,5$	0,562	/	0,562
H_3O^+ - diatomite	550	//	0,504	/	0,504
H_3O^+ - diatomite	750	//	0,386	/	0,386
NH_4^+ - diatomite	450	//	0,384	0,069	0,453
NH_4^+ - diatomite	550	//	0,412	0,141	0,553
NH_4^+ - diatomite	750	//	0,210	0,209	0,419

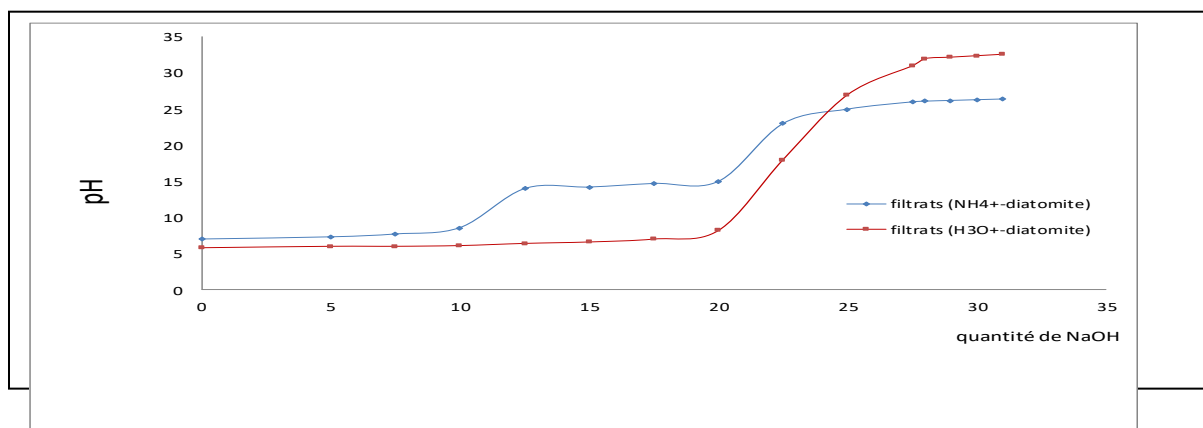


Figure III-4 : dosage des filtrats des matériaux Diatomite échangés avec des solutions HCl et NH₄Cl à T= 95°C

Conclusion

A la lumière de ces résultats, nous pouvons dire que l'étude de l'acidité par titrage potentiométrique révèle l'existence de deux types de sites acides: les sites H₃O⁺ et Al(OH)^{3-x}, et qu'il est possible d'augmenter l'acidité des matériaux diatomique par un échange judicieux avec des solutions, de concentration bien déterminées et contenant des cations de compensation appropriés, tout en respectant la température de calcination pour la désamination, la durée de calcination, la forme du réacteur et essentiellement la vitesse de chauffage.

III.3. Elimination des métaux lourds Chrome et Arsenic :

III.3.1. Traitement des polluants :

A. Epuration des polluants en bout de chaîne :

Principe de l'épuration en bout de chaîne = réduire la charge polluante des effluents avant leur rejet. Cette réduction s'opère en piégeant les polluants par différentes méthodes [Morin-crini.N ;2017]. Certains effluents nécessitent une action spécifique pour réduire une toxicité importante.

Le traitement en bout de chaîne sur le :

- *Plan économique* : aberration ! : effluents à traiter contiennent des éléments payés à l'entrée (précipitation d'éléments de valeurs marchandes), on y ajoute des produits chimiques achetés pour former des boues à enlever, inertées ou mises en décharge

- moyennant paiement ! de plus l'eau rejetée est aussi payée, équipements coûteux, maintenance et personnel compétent
⇒ solution extrême qu'il faut réduire au maximum
- *plan environnemental* : mauvaise solution, formation de déchets volumineux, souvent instables ou difficilement stabilisables → mesures préventives de réduction à la source, privilégier le recyclage interne MAIS le respect des normes exige souvent un traitement bout de chaîne final !

Règle de base: collecter sélectivement et traiter séparément les divers effluents en fonction du type de polluants et de leur concentration et seuls les effluents **dilués** peuvent être traités efficacement et éviter de déverser de grosses quantités fort concentrées

Les **familles d'effluents traités dans ce travail** : effluents contenant

- Des *arsenic* (traitement et préservation du bois et des métaux précieux, revêtements métalliques, dans mines d'or : dissolution minerais pour récupérer l'Au)
- Des *chromes hexavalents* (pigments de peinture)

Il faut collecter distinctement les effluents acides et basiques qui contiennent des métaux lourds et ceux qui n'en contiennent pas (simplement neutralisés avant rejet)

TYPES D'ENTREE :

1. Effluents contenant de l'arsenic → détoxification des arsenic
2. Effluents contenant du chrome hexavalent → détoxification du chrome hexavalent (b)

A. Mise en œuvre d'un traitement :

→ *Traitement discontinu* : traitement des effluents par batchées (système batch) à privilégier si possible (premières étapes de traitement se déroulent successivement dans un réacteur en verre)

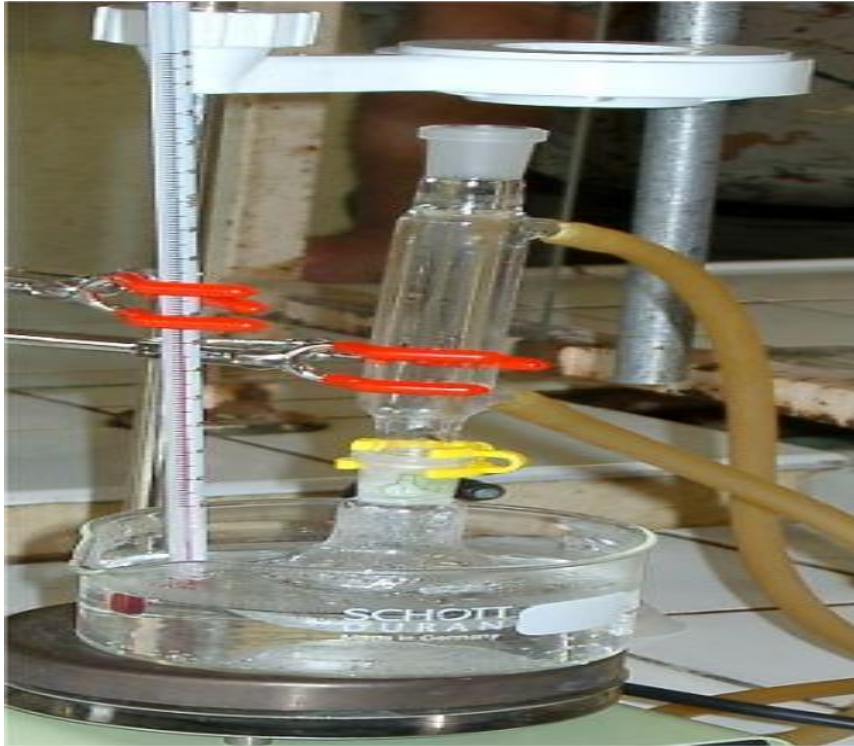


Figure III-5 : Procédé d'élimination batch (laboratoire)

→ *Traitement en continu* : circuit ouvert, chaque étape de traitement est réalisée dans une cuve séparée, traversée par un flux continu d'effluent finalement rejeté.

s'il y a un changement de qualité d'entrée de flux, la cuve est remplie, traitée et vidée .

→ *Traitement intégré* (procédé Lancy) : traiter directement l'effluent à l'endroit où il est généré, ce mode de traitement est intégré à la chaîne de production elle-même.

III.3.2. Elimination de l'arsenic et du chrome :

Nombreux procédés chimiques utilisent le chrome hexavalent (particulièrement toxique) dans leur formulation : passivation des métaux, préparation avant peinture (couche de chromatation), protection du bois avec l'acide chromique = oxydant puissant. Donc il reste impératif de le réduire à défauts de l'éliminer afin de diminuer son impact direct sur l'environnement et l'être humain

L'élimination de l'arsenic par ces traitements n'est pas toujours facilement applicable en raison de sa difficulté à réduire ou à adsorber sur des matériaux poreux. Le problème est d'autant plus prononcé quand les quantités sont faibles. Ainsi, même après traitement, les concentrations résiduelles en arsenic excèdent souvent la valeur standard préconisée. D'après l'U.S. EPA, cette nouvelle norme nécessitera la mise en place de nouveaux traitements

d'élimination de l'arsenic pour plusieurs milliers de systèmes de distribution. Depuis plusieurs années, on constate l'émergence de nouvelles techniques d'élimination de l'arsenic : par voie microbiologique (Ahmann *et al.*, 1997; Heyrend *et al.*, 1996; Taboada *et al.*, 1998; Grapin *et al.*, 2002), par phytoremédiation (Ma *et al.*, 2001) ou par adsorption sur de nouveaux supports (Altundogan *et al.*, 2002; Lombi *et al.*, 1999). Le développement de tels procédés présente un intérêt grandissant du fait de l'ampleur de la pollution arsénifiée dans le monde.

Les polluants chrome et arsenic sont traités en utilisant les MCM-41 fonctionnalisées, ces derniers ont été utilisés comme sorbant et (ou) précipitant pour éliminer le Cr et l'As. Ces traitements ont été effectués à différentes températures, différents pH, quantité de sorbants et temps de réactions. La relation entre les concentrations de Cr et d'As et l'efficacité de leur élimination a été également étudiée.

Agents réducteurs :

- *FeSO₄* (*sulfate ferreux*) : agent réducteur le moins cher, génère grande quantité de boues métalliques après neutralisation (4 kg de boue/ kg Cr^{VI}), méthode pratiquée en station d'épuration
- *NaHSO₃* (*bisulfite de sodium*) : le plus approprié pour applications courantes, production de volume de boues bien moindres qu'avec FeSO₄ bien que très importants encore, nécessite moins de réactifs (agent réducteur et acide), maintien du pH < à 2,5 pendant toute l'opération (acide sulfurique) assure une vitesse de réaction suffisante, méthode la plus répandue
- *SO₂* (*dioxyde de soufre gazeux*) : moindre consommation en agent réducteur et moindre coût de cet agent (en grande quantité), ne nécessite pas l'ajout d'acide et ne produit pas de sels dissous supplémentaires (sulfates), méthode limitée aux très grandes installations

Les efficacités maximales d'élimination du Cr (94 %-97 %) et d'As (92 %-96 %) ont été atteintes à un pH de 5, une température de 75°C et un rapport matériaux/solution de 1:12 (vol:vol) et à un temps de contact de 45 minutes.

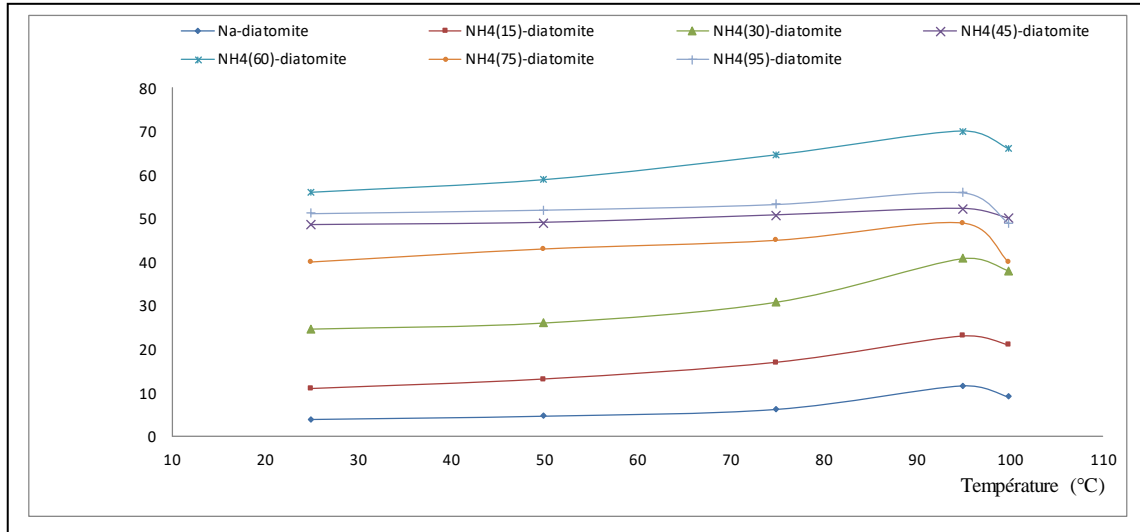


Figure III-6: degré d'échange des Diatomite en fonction de la température d'élimination

III.4. Etudes préliminaires :

III.4.1. Influence du pH :

Pour chaque matrice, l'influence de la valeur acide (≤ 4) ou neutre ($7 < \text{pH} < 10$) du pH du milieu réactionnel est étudiée. Pour ces pH, la spéciation de l'arsenic est connue ainsi que la charge de surface du support.

- milieu réactionnel basique :

Pour tous les supports, en fixant le pH 9, le pH du milieu réactionnel ne varie pas ou peu ($\pm 0,2$ unité de pH au maximum). Dans les conditions utilisées, les formes d'As (III) ou As (V) ainsi que le Cr (VI) et Cr (III) seront identique. Donc la spéciation de As(III) et As(V) est connue, de même que la charge de surface des solides considérés. Pour notre étude le pH neutre reste de loin le meilleur milieu de travail pour piéger les polluants Ar et Cr. A ce pH les quantités piégées ne dépasse guère les 35% ceci peut être expliqué à l'empoisonnement des matériaux utilisés et le blocage rapide des pores et une saturation des surfaces internes et externes.

- milieu réactionnel acide :

Dans ces conditions, le pH a été fixé à 3 et 5 et là on constate les taux de piégeage sont pour le pH moins acide sont très élevés et peuvent atteindre les 97 %. Les divers essais de piégeage des métaux lourds réalisés sur ces différents mésoporeux fonctionnalisés ont fourni les principaux résultats suivants :

- l'élimination d'As et de Cr est optimale pour un pH 6

- sans fixer le pH, les capacités de piégeage sont moins importantes fortes que lorsque le pH est neutre ou basique.

Comparativement à un piégeage réalisé en milieu réactionnel homogène, le milieu expérimenté dans ce travail est un milieu hétérogène utilisant des matériaux eux même possèdent une certaine acidité qui leur confèrent des propriétés importantes quant aux piéages. Ainsi la condition optimale concernant le pH du milieu réactionnel est fixée à un pH faiblement acide (pH=5).

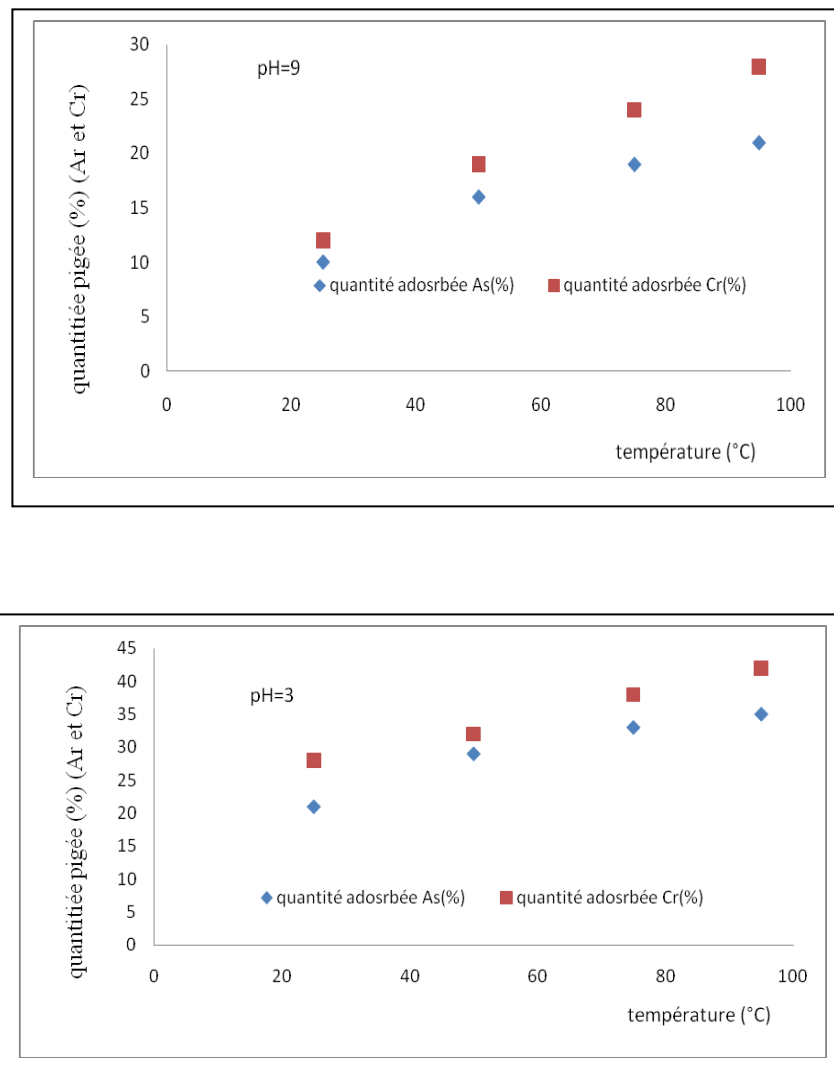


Figure III-7: variation des quantités adsorbées de Chrome et d'Arsenic en fonction de la température

III.4.2. Influence du rapport matériaux/polluants

Pour mieux cerner le problème, il a été judicieux d'étudier l'influence du rapport quantité du matériau mesoporeux sur celle du polluant. Là aussi, les résultats semblent intéressants

dans la mesure où on remarque que le maximum se situe vers un rapport de 10 (voir figure III-11). Ainsi notre matériau ne piège les polluants qu'à des quantités bien déterminées, ceci est vraisemblablement dû au fait que les MCM-41 ne sont pas des matériaux cristallisés mais le fait qu'ils soient semi organisés leur confèrent des propriétés assez particulières sur le plan application direct.

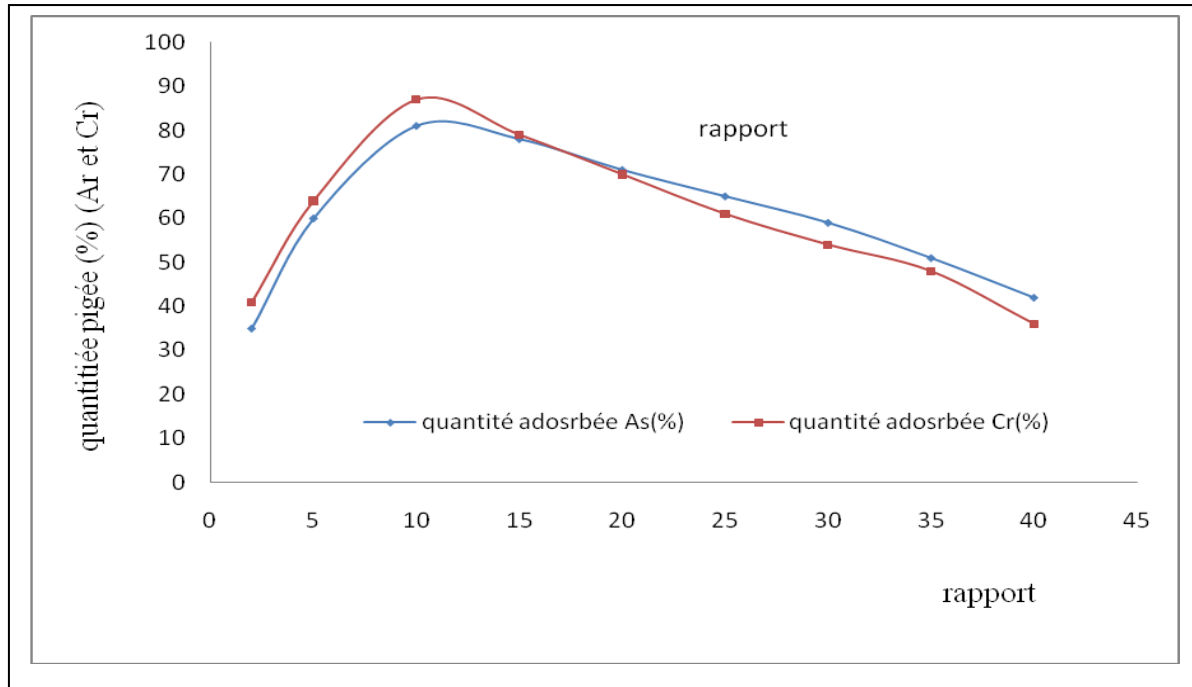


Figure III-8: variation des quantités adsorbées de Chrome et d'Arsecenic en fonction du rapport matériaux/polluants

III.4.3. Effet de l'acidité des diatomites sur le taux de piégeage des polluants

L'échange ionique dans le but d'augmenter l'acidité et voir comment varie le piégeage des polluants en joue aussi un rôle important dans ce type de la réaction. Les résultats obtenus, à partir de l'étude du piégeage en fonction de l'acidité et de la distribution de sites acides dans les matériaux mésoporeux, montre que les pièges (matériaux fonctionnalisés) échangés soit avec du HCl ou NH₄Cl possède des pouvoirs adsorbants différents selon le type de solution utilisée. Ainsi comme le montre la figure III-12, une certaine proportionnalité a été clairement établie entre l'acidité et les taux de piégeage et que ces deux facteurs varient d'une manière proportionnelle c'est-à-dire plus l'acidité augmente et plus le taux de piégeage est important. Nous pouvons dire que pour augmenter la performance de l'adsorbant il reste maintenant important d'augmenter son acidité et d'avoir une distribution uniforme des différents sites dans le piège.

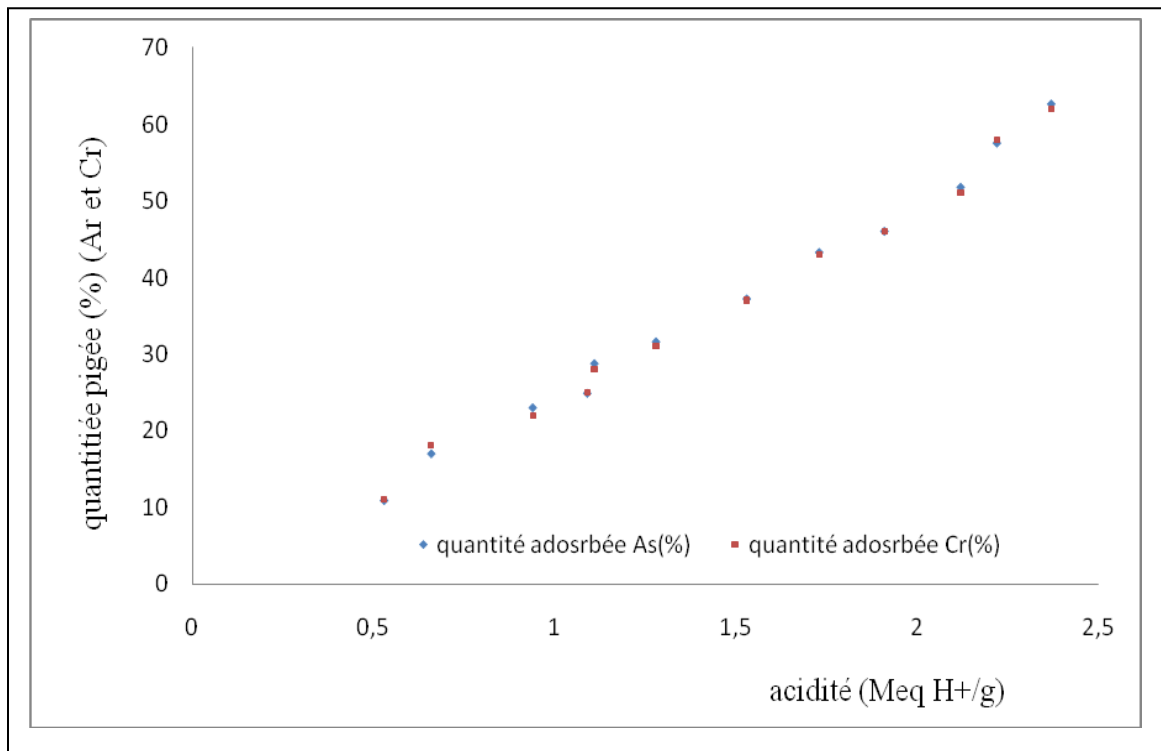


Figure III-9: variation des quantités adsorbées en fonction de l'acidité des diatomites

Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif principal, d'une part de caractériser des produits locaux qui est la diatomite de Sig d'autre part leur utilisations dans l'adsorption d'un certain polluant tel que l'arsenic et le chrome. La diatomite a été traité thermiquement et caractérisés par la microscopie électronique à balayage MEB, la diffraction des rayons X DRX, spectroscopie infrarouge IR, Analyse thermique thermogravimétrique et différentielle ATG ATD, surface spécifique BET Cette étude nous confirme l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces deux matériaux dans le domaine de l'adsorption. Les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude expérimentale nous ont permis de conclure que la diatomite de Sig est une bon adsorbant, et il est nécessaire de la traiter avant l'utilisation.