



Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

قسم هندسة الطرائق

رقم : ..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

### THÈME

## Etude matériaux argileux et leur impact sur l'adsorption de certains polluants

Présenté par

- 1- ADAIDA Salma
- 2- BELGHALI Imene

Soutenu le 30/06/ 2024devant le jury composé de :

<b>Présidente :</b>	M <sup>me</sup> BOUCIF Fatima	MCA	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	M <sup>me</sup> MEDJDOUB Aicha	MAB	Université de Mostaganem
<b>Encadrante :</b>	M <sup>me</sup> SALAA Fahima	MAB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

## *Dédicace*

*Gratitude divine,*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers Dieu pour avoir été ma lumière et ma force tout au long de ce voyage académique. Sa présence constante et Sa bienveillance m'ont guidée à travers les défis et les succès, et pour cela, je suis infiniment reconnaissante.*

*À ma mère bien-aimée,*

*À toi, ma mère, je dédie ces mots empreints de gratitude et d'amour. Ta force inébranlable, ton soutien indéfectible et ton amour infini ont été mes compagnons constants. Dans les moments de doute et de difficulté, ta présence réconfortante a été ma bouée de sauvetage. Merci pour tout ce que tu as sacrifié pour moi, pour chaque sourire, chaque encouragement et chaque prière.*

*À celui qui a été ma source de lumière dans les moments les plus sombres, mon roc dans les tempêtes, et mon inspiration constante, je dédie humblement ce travail. Ta présence bienveillante et ton soutien indéfectible m'ont donné la force de poursuivre mes rêves et de surmonter les obstacles. Que ces modestes écrits reflètent ma reconnaissance éternelle envers toi.*

**SALMA ADAIDA**

## Dédicace

*Avec tous mes sentiments de respect, avec l'expérience de ma reconnaissance, je dédie ma remise de diplôme et ma joie A mon très cher père NOUREDDINE, je resterais toujours reconnaissante pour tes efforts incomptables. Ma fierté, je souhaiterai toujours être la fille que tu mérites.*

*A celui qui m'a fait une femme, ma source de vie, et mon bonheur, ma lune et le fil d'espoir qui allumer mon chemin, la première personne à soutenir mes ambition, ma moitié Ma mère NASSIRA.*

*A ma sœur SARRA, Qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études*

*A tout ce qui ont participé à ma réussite et a tous qui m'aiment*

*Et à moi-même pour ma patience, ma détermination et ma persévérance, voilà aujourd'hui en train de conclure tout ce que j'ai vécu avec fierté et réussite.*

*A mon encadrant, pour son soutien moral, sa patience, sa diligence et sa réactivité lors de la préparation de ce mémoire.*

*Enfinement je ne l'aurais pas fait sans la grâce de Dieu, c'est le jour où j'ai consacré mes années d'études difficiles et à rêver jusqu'à ce qu'elles passent avec grâce et générosité à la joie de l'accomplissement.*

*Je suis reconnaissant envers Dieu, car il m'a rempli de bonheur et de joie.*

**IMENE BELGHALI**

## Remerciement

Nos remerciements vont en premier lieu, à Allah, le tout puissant, qui nous a dotées d'intelligence, de volonté, de patience, de force et la santé pour bien mener nos années d'études et réaliser ce travail.

Nous tenons à la remercier Mme F. NEMCHI BELHAKEM Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem et directrice de laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de nous avoir accueillies au sein du laboratoire et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.

Un grand remerciement à notre encadrant Mme F. SALAA, Maitre assistante à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger notre mémoire, pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'elle a passé à nous informer, nous enseigner et corriger ce travail. Nous avons été honorés de travailler sous sa direction.

Nous avons l'honneur d'apprendre que Mme F. BOUCIF, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem, allait présider le jury de soutenance.

Nous remercions également Mme A. MEDJDOUBE, Maitre assistante à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous voudrions remercier aussi les techniciens du laboratoire de recherche pour leur patience, leur aide précieux et leurs valeureux conseils.

Nous remercions tous les professeurs qui ont contribué à notre formation au cours des cinq dernières années.

Pour finir, Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés dans la réalisation de ce travail.

# Sommaire

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1. Structure de la diatomite .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.2. Surface de la diatomite .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.3. Modification de la diatomite.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.1. Diatomites modifiées par des oxydes .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.2. Diatomites modifiées avec des tensioactifs cationiques .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.3. Traitement thermique .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3.4. Utilisation de la diatomite .....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.5. Gisement de diatomite de SIG .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.5.1. Propriétés physico-chimique .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.5.2. Structure et propriétés de la diatomite .....</b>	<b>9</b>
<b>I.2. LES COLORANTS .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.1. GENERALITES .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2. Définition .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.3. Classification des colorants .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.3.1. Classification selon le domaine d'application .....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.4. Toxicité des colorants des rejets industriels .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3. Généralités sur le bleu de méthylène .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.1. Définition .....</b>	<b>14</b>
<b>I.3.2. Domaines d'utilisation de bleu de méthylène .....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.3. Toxicité du bleu de méthylène .....</b>	<b>15</b>
<b>I.3.4. Elimination de bleu de méthylène par les adsorbants naturels .....</b>	<b>16</b>

<b>I.4. Généralités sur l'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.1. Définition de l'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.2. Les types d'adsorption .....</b>	<b>17</b>
<b>I.4.3. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....</b>	<b>19</b>
<b>I.5. Conclusion .....</b>	<b>20</b>
<b>Chapitre II: Adsorption bleu méthylène par diatomite .....</b>	<b>23</b>
<b>II.1. INTRODUCTION .....</b>	<b>23</b>
<b>II.2 RECUPERATION DU BLEU METHULENE (BM) .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2.1 Conditions opératoires .....</b>	<b>24</b>
<b>II.2.2. Choix de la longueur d'onde .....</b>	<b>26</b>
<b>II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage .....</b>	<b>26</b>
<b>II.3. CINETIQUE D'ADSORPTION .....</b>	<b>27</b>
<b>II.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....</b>	<b>28</b>
<b>II.3.2. Modèle de pseudo-second ordre .....</b>	<b>30</b>
<b>II.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....</b>	<b>31</b>
<b>II.3.4. Modèle d'Elovich .....</b>	<b>34</b>
<b>II.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....</b>	<b>35</b>
<b>II.5. AFFINITE D'ADSORPTION .....</b>	<b>37</b>
<b>II.6. Description des isothermes .....</b>	<b>37</b>
<b>II.6.1. Modèle de Langmuir .....</b>	<b>38</b>
<b>II.6.2. Modèle de Freundlich .....</b>	<b>40</b>
<b>II.6.3. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK) .....</b>	<b>41</b>
<b>II.6.4. Isotherme de Temkin .....</b>	<b>42</b>
<b>II.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....</b>	<b>43</b>

<b>II.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....</b>	<b>46</b>
<b>II.9. Conclusion .....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>50</b>

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1</b> : composition chimique et principales caractéristiques de la diatomite de SI.....	9
<b>Tableau I.2</b> : Les propriétés physico-chimiques de diatomite de Sig.....	9
<b>Tableau II.1</b> : les caractéristiques de bleu du méthylène.....	23
<b>Tableau II.2</b> : conditions opératoires considérées.....	25
<b>Tableau II.3</b> : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.....	29
<b>Tableau II.4</b> : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.....	31
<b>Tableau II.5</b> : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.....	33
<b>Tableau II.6</b> : Paramètres cinétiques d'ELOVICH.....	35
<b>Tableau II.7</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	39
<b>Tableau II.8</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	41
<b>Tableau II.9</b> : Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick.....	42
<b>Tableau II.10</b> : Paramètres du Modèle du Temkin pour BM.....	43
<b>Tableau II.11</b> : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu méthylène sur la diatomite.....	45
<b>Tableau II.12</b> : Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.....	46



## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Photo d'un échantillon de diatomite.....	4
<b>Figure I.2.</b> Structure des groupes silanols isolés.....	5
<b>Figure I.3.</b> Structure des groupes silanols géminaux.....	6
<b>Figure I.4.</b> Structure des groupes silanols vicinaux.....	6
<b>Figure I.5.</b> Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	18
<b>Figure II.1.</b> Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.....	26
<b>Figure II.2.</b> Courbe d'étalonnage du BM établie à 665 nm à pH=5,9.....	27
<b>Figure II.3.</b> Evolution de la quantité adsorbée de BM par la diatomite modifiée et la diatomite brute à température 25°C en fonction du temps.....	27
<b>Figure II.4.</b> Evolution de la quantité adsorbée de BM par la diatomite et diatomite modifiée en fonction du temps.....	28
<b>Figure II.5.</b> Evolution de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps.....	29
<b>Figure II.6.</b> Evolution de $t/Q_t$ en fonction du temps.....	30
<b>Figure II.7.</b> Evolution de la quantité adsorbée en fonction du racine de temps.....	33
<b>Figure II.8.</b> Evolution de la quantité adsorbée en fonction de $\ln(t)$ .....	34
<b>Figure II.9.</b> Isothermes d'adsorption de diatomite brute et modifiée.....	36
<b>Figure II.10.</b> Adsorption des différentes diatomites a température 55 °C.....	37
<b>Figure II.11.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	45

## **Résumé**

Cette étude se concentre sur l'élimination du bleu de méthylène, un colorant industriel couramment utilisé, par adsorption sur la diatomite, un matériau naturel aux propriétés physico-chimiques distinctives. En réponse à la pollution croissante des cours d'eau par les teintures synthétiques, nous avons évalué l'efficacité de la diatomite brute et modifiée chimiquement dans ce processus. Nos résultats démontrent que la diatomite modifiée améliore significativement l'adsorption du bleu de méthylène par rapport à la diatomite brute, notamment dans des conditions acides et avec un temps de contact optimal de 120 minutes. L'analyse cinétique révèle que le processus d'adsorption suit un modèle de pseudo-second ordre. Le modèle de Freundlich exprime mieux le type d'adsorption ; Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique, non spontané et avec l'augmentation de désordre à l'interface solide-solution. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de la diatomite modifiée comme matériau adsorbant efficace pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques, offrant des perspectives prometteuses pour des applications environnementales et industrielles visant à la dépollution des eaux résiduaires.

**Mots-clés :** diatomite, Adsorption, Polluant Organique, bleu méthylène.

## **Abstract**

This study focuses on the removal of methylene blue, a commonly used industrial dye, through adsorption on diatomite, a natural material with distinctive physicochemical properties. In response to the increasing pollution of waterways by synthetic dyes, we evaluated the effectiveness of raw and chemically modified diatomite in this process. Our findings demonstrate that modified diatomite significantly enhances the adsorption of methylene blue compared to raw diatomite, particularly under acidic conditions and with an optimal contact time of 120 minutes. Kinetic analysis reveals that the adsorption process follows a pseudo-second order model. The Freundlich model better expresses the type of adsorption; the values of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic, non-spontaneous and with increasing disorder at the solid-solution interface. These results highlight the potential of modified diatomite as an effective adsorbent material

for treating water contaminated with organic dyes, offering promising prospects for environmental and industrial applications aimed at the decontamination of wastewater.

**Key words :** diatomite, adsorption, organic pollutant, methylene blue.

## الملخص

تركز هذه الدراسة على إزالة صبغة الميثيلين الأزرق، وهي صبغة صناعية مستخدمة بشكل شائع، عن طريق الامتزاز على الدياتوميت، وهو مادة طبيعية تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة. استجابةً للتلوث المتزايد للمجري المائية بالأصبغ الاصطناعية، قمنا بتقييم فعالية الدياتوميت الخام والمعدل كيميائيًا في هذه العملية. تظهر نتائجنا أن الدياتوميت المعدل يحسن بشكل كبير من امتزاز الميثيلين الأزرق مقارنةً بالدياتوميت الخام، خاصةً في الظروف الحمضية ومع وقت تلامس مثالي يبلغ 120 دقيقة. تكشف التحليلات الحركية أن عملية الامتزاز تتبع نموذج شبه الدرجة الثانية وهي عملية ماصة للحرارة، مع زيادة في الاضطراب عند واجهة الصلب-المحلول. تبرز هذه النتائج إمكانيات الدياتوميت المعدل كمادة ماصة فعالة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ العضوية، مما يوفر آفاقًا واعدة لتطبيقات بيئية وصناعية تهدف إلى تطهير المياه العادمة.

*الكلمات المفتاحية : الدياتوميت، الامتزاز، الملوثات العضوية، الميثيلين الأزرق*

# ***Introduction générale***

## Introduction générale

L'eau est à l'origine de la vie sur Terre, cependant, diverses activités humaines telles que l'industrie, l'urbanisation et l'agriculture entraînent sa pollution. Par exemple, les teintures synthétiques utilisées dans l'industrie textile sont souvent déversées directement dans les cours d'eau sans aucun traitement préalable. Face à cette menace croissante pour l'environnement, de nombreuses recherches ont été menées ces dernières années sur la dépollution de l'eau. Plusieurs techniques ont été développées à cet effet, parmi lesquelles l'adsorption est la plus largement utilisée [1].

Les colorants industriels, tels que le bleu de méthylène qui est largement utilisé comme colorant dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Cependant, il présente des risques pour la santé humaine et animale [2]. En cas de contact avec les yeux, il peut causer des brûlures oculaires entraînant des lésions permanentes. Son inhalation peut provoquer des difficultés respiratoires, tandis que son ingestion peut entraîner une sensation de brûlure, des nausées, des vomissements, une transpiration abondante et des sueurs froides [3]. De plus, leur présence dans l'environnement, que ce soit dans l'eau, le sol ou l'air, perturbe gravement les écosystèmes en affectant la faune et la flore locale. Ces polluants peuvent entraîner une diminution de la biodiversité, altérer les chaînes alimentaires et affecter la qualité de l'eau potable. Ils peuvent également pénétrer dans les nappes phréatiques, contaminant ainsi les sources d'eau souterraines essentielles pour de nombreuses communautés.

Par conséquent, il est crucial de développer des méthodes efficaces et économiques pour éliminer ces colorants des effluents et minimiser leur impact environnemental. Plusieurs méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants ont été examinées, incluant l'adsorption, la membrane-filtration, la précipitation, la floculation et la décoloration fongique. Parmi ces méthodes, l'adsorption se distingue comme un processus de séparation efficace pour le traitement des eaux résiduaires industrielles. La diatomite, en particulier, se révèle être un adsorbant performant grâce à ses propriétés telles que sa haute perméabilité, sa porosité élevée, sa faible conductivité thermique et son inertie chimique, la rendant une alternative bon marché au charbon actif [4].

# INTRODUCTION GENERALE

---

Le traitement par adsorption repose sur le principe de capturer les colorants à l'aide d'un matériau solide appelé adsorbant. La littérature recense plusieurs types de matériaux solides tels que les argiles, les zéolites, les alumines activées, les boues, les biomasses, les résidus agricoles, les sous-produits industriels et le charbon actif, qui peuvent être utilisés dans des procédés visant à décolorer les eaux.

Dans ce contexte, ce mémoire vise à explorer l'élimination du bleu de méthylène par adsorption sur la diatomite. Nous formulons l'hypothèse que la diatomite, avec ses caractéristiques physico-chimiques spécifiques, est un adsorbant efficace pour ce colorant. Les objectifs de cette recherche sont :

- Évaluer l'efficacité de la diatomite brute et chimiquement modifiée dans l'adsorption du bleu de méthylène.
- Déterminer laquelle des deux formes de diatomite (brute ou modifiée) présente la meilleure capacité d'adsorption.
- Étudier l'impact de divers paramètres tels que la concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale du colorant sur l'adsorption.

### *Références bibliographiques*

- [1] Robinson T, G. McMull an, R. March ant et P. Nigam . Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène à critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol., vo.77, pp.247-255,2001.
- [2] H.Sadki, K.Zait ,M.Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activé, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaàdi -Maroc, 2014.
- [3] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng . The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., vol.18, pp.525- 531,1997.
- [4] Ahmed M.J, Dhedan S.K. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil, 2012.

# ***Chapitre I***

## **Etude bibliographique**



### I.1. Généralité sur la diatomite

La diatomite, également connue sous le nom de terre de diatomées ou de kieselguhr, est une roche, sédimentaire siliceuse. Les diatomites sont des roches légères à pores fins constituées principalement de squelettes opalins extrêmement petits (ou de leurs fragments) d'algues diatomées. Les diatomites sont blanches, jaunâtres, gris jaunâtre, gris clair, et parfois gris foncé et gris brunâtre [1].



**Figure I.1.** Photo d'un échantillon de diatomite.

La couleur sombre et brune des diatomites est due à la présence d'impuretés organiques dans celles-ci, notamment des résidus végétaux. Les pores et les parois des pores des diatomées sont souvent de taille nanométrique. La diatomite possède une structure micro et nano poreuse clairement ordonnée.

#### I.1.1. Structure de la diatomite

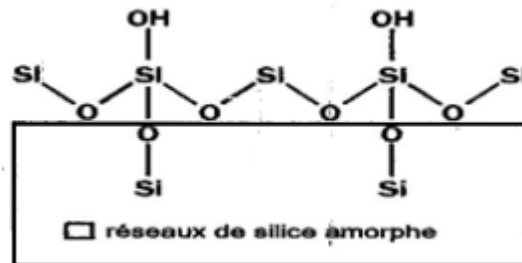
Le squelette de la diatomite est principalement composé de  $(\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O})$  ou de silice hydratée associée à des impuretés d'oxyde minéral. Ces derniers sont essentiellement des oxydes de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, de fer et d'aluminium. De plus, ces squelettes en diatomite peuvent contenir des argiles comme la bentonite, le kaolin, etc. [2]

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 de diatomées de formes et de tailles très variées dans une structure contenant jusqu'à 80-90% de vide [3].

### I.1.2. Surface de la diatomite

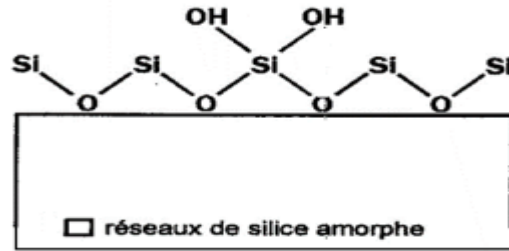
La surface des diatomites brutes est siliceuse à environ 90%. Elle est constituée d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Cette surface de diatomite naturelle renferme majoritairement des liaisons de monoxyde de silicium  $\text{SiO}$ . Chaque atome de silicium est associé à quatre atomes d'oxygène. La surface de la silice est généralement recouverte de groupes hydroxyle  $\text{OH}$ , qui ont un rôle important dans les propriétés d'adsorption de la silice. Il existe trois types de silanols. Ce sont des groupes silanols isolés, géminaux et vicin-aux, comme illustrés par les figures ci-dessous.

Dans les groupes silanols isolés dans lequel l'atome de silicium est lié à la masse par trois liaisons. Quant au quatrième silanol, il a un groupe hydroxyle isolé qui ne peut pas interagir avec un autre groupe silanol adjacent (Figure I.2).



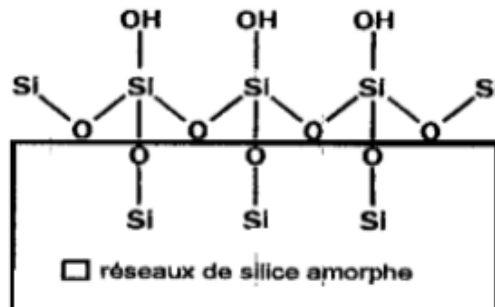
**Figure I.2.** Structure des groupes silanols isolés.

Les groupes silanols géminaux ou deux groupes silanols sont liés à un même atome de silicium comme le montre la figure ci-dessous (Figure I.3)



**Figure I.3.** Structure des groupes silanols géminaux.

Enfin, les groupements silanols vicinaux sont portés par deux atomes de silicium adjacents, comme le montre la figure ci-dessous (Figure I.4).



**Figure I.4.** Structure des groupes silanols vicinaux.

### I.1.3. Modification de la diatomite

Il existe plusieurs méthodes pour modifier les caractéristiques de surface de la diatomite, telles que la modification par des oxydes, la fonctionnalisation chimique, le traitement avec un tensioactif cationique et le traitement thermique [5].

#### I.1.3.1. Diatomites modifiées par des oxydes

La modification de la surface de la diatomite par des oxydes de manganèse ou de fer permet d'améliorer sa surface spécifique et sa capacité d'adsorption. Al-Degs et al. ont testé la diatomite naturelle et modifiée par des oxydes de manganèse en tant qu'adsorbants potentiels pour les ions plomb (II) [6].

La haute performance présentée par Mn-diatomite a été attribuée à une plus grande surface spécifique et à une charge de surface négative plus élevée après modification. Des

capacités d'adsorption de 1,23 ; 1,05 et 1,02 mg/g ont été trouvées pour le cadmium, le zinc et le plomb, respectivement. Cependant, l'utilisation des diatomites modifiées par des oxydes est limitée à cause de leur coût élevé.

### **I.1.3.2. Diatomites modifiées avec des tensioactifs cationiques**

Le principe de cette méthode est similaire à celle appliquée aux bentonites. Plusieurs travaux se sont intéressés à la modification de la diatomite avec des tensioactifs cationiques pour réduire le pourcentage des métaux et des colorants dans les eaux usées.

Abu-Zurayk et al. ont étudié l'adsorption des ions plomb (II), chrome (III) et chrome (VI) sur une diatomite modifiée par un tensioactif du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) [7]. L'adsorption maximale des ions chrome (III), chrome (VI) et plomb (II) sur la diatomite organomodifiées (Dia-HDTMA-Br) était à pH 4,5 ; 2 et 5 respectivement avec une capacité d'adsorption de 24,3 ; 22,8 et 17,1 mg/g pour les ions plomb (II), chrome (III) et chrome (VI), respectivement. [8].

### **I.1.3.3. Traitement thermique**

Cette méthode de modification simple à mettre en œuvre a été au final peu étudiée pour la diatomite. À notre connaissance, aucune recherche n'a été menée sur la calcination de la diatomite pour l'adsorption du nickel et d'argent dans des milieux simples et complexes (présence de la matière organique et des ligands inorganiques) aux pH naturels.

Les matériaux naturels présentent actuellement une très bonne efficacité vis-à-vis des métaux, mais ces matériaux manquent de sélectivité vis-à-vis de l'ion cible. Pour cette raison, il sera nécessaire de trouver des solutions alternatives pour remplacer les matériaux naturels.

Récemment, les recherches se sont de plus en plus concentrées sur les polymères à empreintes ioniques (IIPs) en raison de leurs propriétés de sélectivité intéressantes [9].

### **I.1.4. Utilisation de la diatomite**

Les diatomées ont été utiles dans le passé à diverses fins, comme suite :

- les applications médicolégales, l'exploration pétrolière et les études géologiques. En outre, les diatomées ont servi de surveillance biologique, car il existe un grand nombre

d'espèces écologiquement sensibles.

- Les diatomées ont trouvé une large application comme adsorbants dans les industries pétrolières, alimentaires et chimiques.
- Les poudres de diatomées sont d'excellents filtres et elles sont utilisées dans différents secteurs de l'industrie alimentaire pour la filtration grossière et fine.
- Elles possèdent une porosité élevée et une résistance chimique en milieu acide, n'ont aucun effet sur les propriétés physico-chimiques ni sur le goût et l'odeur du filtrat, et permettent de séparer non seulement les impuretés mécaniques mais aussi les particules colloïdales.
- Les diatomites sont de bons filtres pour purifier les eaux potables et industrielles et peuvent être utilisées avec succès dans l'industrie atomique pour éliminer les substances radioactives des liquides, principalement l'isotope radioactif césium.
- Les diatomites et les roches diatomées deviennent importantes en tant que supports de catalyseurs, et pourraient retenir le catalyseur déposé.
- La diatomite est également utilisée dans le secteur de la construction comme charge pour les bétons d'isolation thermique.
- Dans l'industrie chimique, les diatomites servent de matière première pour l'obtention de verre liquide. La grande dispersité et la porosité des particules de diatomées favorisent l'interaction avec l'oxyde ou l'hydroxyde de sodium.

### **I.1.5. Gisement de diatomite de SIG**

La région de Sig suscite depuis des années un intérêt économique pour le gisement de Kieselguhr<sup>a</sup> ou diatomites. Des études en ce sens ont été menées par l'entreprise (ENOF) sous la direction de l'unité (DIATAL).

#### **I.1.5.1. Propriétés physico-chimique**

La diatomite de Sig est une argile blanche et douce, composée principalement de fines particules, toutefois, des impuretés peuvent lui donner des couleurs et teintes variées : jaune, gris, brun [10].

**Tableau I.1** : composition chimique et principales caractéristiques de la diatomite de SIG.

Élément chimique	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
Pourcentage %	65-75	0,5-1,7	8.3-19	1.5-5	0,31	0.3-1.6

Le rapport silice/alumine est une indication sur la qualité des argiles. Un rapport assez élevé peut indiquer la présence substantielle de quartz et conférer à l'argile un pouvoir adsorbant plus important.

### I.1.5.2. Structure et propriétés de la diatomite

Les propriétés importantes des diatomites sont liées à leur structure physique qui forme un agrégat de fines particules perforées suivant un motif régulier de petits pores. En raison de cette porosité qui lui octroie une forte perméabilité [11].

La diatomite (SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O) ou de la terre de diatomées est une couleur pâle, douce, roche léger sédimentaire. La diatomite est constitué d'une grande variété de forme et de taille diatomées, typiquement 10-200  $\mu$ m, dans une structure contenant jusqu'à 80-90% de vides [07]. Structure très poreuse de diatomite, de faible densité et grande surface a entraîné un certain nombre d'applications industrielles [12].

**Tableau I.2** : Les propriétés physico-chimiques de diatomite de Sig.

Propriétés	Diatomite
Densité	0.300 - 0.360 g/cm <sup>3</sup>
Diamètre des pores (Å)	200-2000
Porosité total	72-80
Conductivité thermique	0.05-0.10 W/m°C
pH	7.9
Masse volumique	200-350 kg/m <sup>3</sup>

### **I.2. LES COLORANTS**

#### **I.2.1. GENERALITES**

Dans un monde où la couleur imprègne chaque aspect de notre quotidien - des vêtements que nous portons aux aliments que nous consommons, en passant par les produits cosmétiques et pharmaceutiques qui nous entourent les colorants se dressent comme des acteurs incontournables. Leur utilisation prolifique, omniprésente dans des secteurs aussi variés que l'industrie textile, le caoutchouc, la céramique et l'alimentation, témoigne de leur influence indéniable.

Toutefois, cette abondance n'est pas sans conséquence, avec une pollution croissante des eaux de rejet. Entre les colorants naturels, puisant dans les ressources minérales ou organiques, et ceux engendrés par la synthèse chimique, émerge une dualité qui caractérise l'évolution de cette industrie. De véritables bijoux de la chimie moderne, les colorants de synthèse façonnent non seulement nos produits, mais aussi les contours de notre société contemporaine, soulevant des enjeux de sécurité, de durabilité et de régulation. Cette introduction plongera dans l'importance capitale des colorants, leur diversité, et leur impact profond sur notre monde moderne.

#### **I.2.2. Définition**

Un colorant est défini comme un produit capable de teindre une substance de manière durable. Il contient des groupements appelés chromophores, responsables de la couleur, ainsi que des groupements auxochromes qui favorisent sa fixation. Depuis l'Antiquité, l'homme utilise des colorants pour teindre ses vêtements, colorer sa nourriture et décorer son environnement. Initialement extraits de végétaux tels que l'indigo ou d'animaux comme le carmin de cochenille, ces colorants naturels ont été utilisés jusqu'au XIXe siècle. Ils ont progressivement été remplacés par des colorants synthétiques, plus adaptés à divers besoins [13].

La couleur résulte de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et la matière, étant le complément de la radiation absorbée. Ce phénomène est dû aux transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Les substances

colorées contiennent des composés, les chromophores, qui contribuent fortement à leur intensité.

Parmi ces chromophores figurent les liaisons C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques, conférant une structure complexe aux colorants. Ces chromophores sont souvent accompagnés d'auxochromes tels que OH, NH<sub>2</sub> et les halogènes. Ces derniers favorisent l'extension de la conjugaison par leur doublet libre, augmentant ainsi l'intensité de l'absorption et de la couleur, sans absorber dans le domaine de longueur d'onde du substrat.

### **I.2.3. Classification des colorants**

Les colorants peuvent être classés comme étant soit inorganiques, soit organiques, et peuvent provenir d'une source naturelle ou synthétique. Leur classification peut être effectuée en fonction de leur structure chimique ou de leur domaine d'application.

#### **I.2.3.1. Classification selon le domaine d'application**

Effectivement, la classification chimique est utile pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère souvent une classification basée sur les domaines d'application, en se concentrant sur le groupe auxochrome. Cela permet une sélection plus directe des colorants en fonction de leurs propriétés de fixation et de leur compatibilité avec différents types de substrats.

##### *a. Les colorants à mordant*

Les colorants à mordant utilisent principalement des dichromates ou des complexes de chrome. Ils sont employés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart de ces colorants sont des composés azoïques ou triphénylméthanes, solubles et nécessitant un traitement de mordantage pour être fixés sur les fibres textiles par le biais d'oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co et Cr [14].

##### *b. Les colorants acides ou anioniques*

Les colorants acides, également appelés colorants anioniques, sont composés d'un groupe chromophore responsable de la coloration et d'un ou plusieurs groupes sulfonates assurant leur solubilité dans l'eau.



### *c. Les colorants basiques ou cationiques*

Les colorants basiques, également connus sous le nom de cationiques, offrent des teintes remarquablement éclatantes. Néanmoins, leur résistance à la lumière est faible, limitant ainsi leur utilisation dans la teinture des fibres naturelles. En revanche, ils présentent une excellente tenue des couleurs sur les fibres synthétiques telles que les fibres acryliques.

### *d. Les colorants métallifères*

Les colorants métallifères sont des complexes robustes qui renferment un atome métallique tel que Cr, Ni ou Co. Cet atome métallique peut être lié soit :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1), comme dans le cas du bleu acide 158,

- à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2), comme pour le noir acide 60.

Ces colorants métallifères, qui sont principalement des azoïques mais également des phtalocyanines, permettent de teindre la laine, la soie et le polyamide dans des nuances extrêmement durables.

### *e. Les colorants directs*

Ces colorants, solubles dans l'eau, ont une forte affinité pour les fibres cellulosiques. Leur capacité à se lier aux fibres est attribuable à leur forme linéaire et à la coplanarité de leurs noyaux aromatiques. Par exemple, le rouge Congo peut teindre directement le coton sans nécessiter l'usage d'un mordant. De plus, ils offrent une large gamme de couleurs et sont faciles à appliquer. Cependant, leur résistance à l'eau est relativement faible.

### *f. Les colorants au soufre*

Les colorants au soufre, insolubles dans l'eau, sont produits par la fusion de dérivés aminés ou phénoliques en présence de soufre ou de sulfures. Pour les utiliser en teinture, ils doivent d'abord être réduits en leuco-dérivés qui ont une affinité pour les fibres. Une fois teintes, les fibres retiennent le colorant sous forme insoluble après sa ré-oxydation.

### *g. Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés*

Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés sont des colorants qui, bien qu'insolubles dans l'eau, deviennent solubles lorsqu'ils sont réduits en leuco-dérivés qui ont une affinité pour les fibres. Bien qu'ils partagent des similitudes avec les colorants au soufre, les colorants de cuve se distinguent par leur composition précise et bien définie.

### *h. Les colorants réactifs*

Les colorants réactifs sont caractérisés par la présence d'un groupe chromophore ainsi que d'une fonction chimique réactive, permettant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. La majorité (~80%) de ces colorants sont des azoïques ou des métallifères, mais on trouve également des anthraquinoniques et des phtalocyanines, principalement utilisés pour obtenir des teintes vertes et bleues.

### *i. Les colorants azoïques insolubles*

Les colorants azoïques insolubles sont produits par des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir des teintes vives et durables sur les fibres cellulosiques.

### *j. Les colorants dispersés*

Sont caractérisés par leur faible solubilité dans l'eau, et la teinture se fait en les dispersant dans l'eau sous forme de fines particules, d'où leur nom. Ils sont principalement des azoïques ou des nitrosés (pour les teintes jaunes à rouges), des anthraquinoniques (pour les teintes bleues et vertes) ou des métallifères (pour toutes les couleurs).

### *k. Les pigments*

Les pigments sont des substances insolubles dans l'eau et dépourvues d'affinité pour les fibres textiles. Leur application se fait en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Principalement utilisés en impression textile mais également en teinture, les pigments ont des origines variées : minérales (comme le noir de fumée, le blanc de zinc)

ou organiques, choisis pour leur stabilité colorée. La plupart des pigments sont des azoïques (jaune, orange, rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu,vert).

### **I.2.4. Toxicité des colorants des rejets industriels**

Les rejets d'effluents chargés en colorants provenant des industries textiles et déversés dans les cours d'eau peuvent avoir de graves répercussions sur les espèces animales, végétales et les microorganismes qui y vivent. Cette toxicité découle de la diminution de la teneur en oxygène dissous dans ces milieux. De plus, en raison de leur poids moléculaire élevé et de leurs structures complexes, les colorants présentent une biodégradabilité très faible, ce qui leur confère un caractère toxique variable, pouvant être à la fois aigu ou chronique. Par conséquent, ils peuvent persister longtemps dans l'environnement, entraînant des perturbations significatives dans les mécanismes naturels de purification des cours d'eau ainsi que dans la flore et la faune aquatiques, telles que l'inhibition de la croissance des plantes aquatiques ou la destruction de certaines espèces de poissons et de microorganismes [15].

Il y a plus de 30 ans, l'industrie des colorants en Europe occidentale a commencé à étudier les propriétés toxicologiques de ces substances. Actuellement, des lois et des réglementations obligent les fabricants à évaluer le potentiel de risque de chacune de leurs substances.

### **I.3. Généralités sur le bleu de méthylène**

#### **I.3.1. Définition**

Dans cette étude, nous nous concentrons sur l'examen d'un colorant cationique spécifique, le bleu de méthylène (BM), qui est un dérivé de phénothiazine.

Les colorants thiazines sont des analogues des colorants oxazines, à la différence que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ils présentent un noyau phénazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en position para par rapport au soufre, agissant comme auxochromes. Ces colorants ont une gamme de couleurs allant du vert au bleu et sont stables à la lumière. Ils trouvent des applications diverses, notamment dans l'industrie textile, mais aussi comme antihistaminiques, tranquillisants, insecticides, photo sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et comme agents

antimicrobiens , Le bleu de méthylène, découvert par CARO en 1876, est l'un des colorants thiazines les plus importants [16]. Le bleu de méthylène se présente sous forme de poudre vert foncé, existant sous plusieurs formes hydratées (monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté), le trihydraté étant le plus couramment utilisé.

### **I.3.2. Domaines d'utilisation de bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans divers domaines tels que la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Voici quelques-uns des usages de ce composé [17]:

- En tant que colorant vital, il est utilisé pour colorer certaines structures histologiques.
- Il est utilisé pour la coloration du coton, du bois, de la soie et du papier.
- Associé à un polymère, il est utilisé comme limiteur optique pour protéger les yeux contre les lasers intenses.
- Il est utilisé comme photo sensibilisateur actif dans le traitement des tumeurs malignes.
- Il est employé dans le traitement spécifique de la méthémoglobinémie toxique.

### **I.3.3. Toxicité du bleu de méthylène**

Les données toxicologiques concernant l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme au fil des années ont jusqu'à présent indiqué l'absence de danger associé à son utilisation comme médicament, à condition que la dose totale administrée ne dépasse pas 7 mg/kg. Des effets indésirables peuvent toutefois survenir, tels que des douleurs thoraciques, une dyspnée, de l'anxiété, des tremblements, une hypertension et, dans les cas de doses élevées, une coloration de la peau. Bien que le bleu de méthylène ne soit pas considéré comme hautement dangereux, il peut avoir des effets nocifs sur les organismes vivants et sur les eaux [18]. Une exposition aiguë à ce produit peut entraîner :

- Irritation cutanée et lésions oculaires permanentes (en cas d'exposition externe) ;
- Respiration rapide ou difficile et augmentation du rythme cardiaque (en cas d'inhalation) ;

- En cas d'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausées, transpiration abondante, confusion mentale, cyanose et nécrose des tissus humains.

### **I.3.4. Elimination de bleu de méthylène par les adsorbants naturels**

Depuis de nombreuses années, le charbon actif a été l'adsorbant de prédilection pour le traitement des eaux et diverses autres applications. Sa capacité à éliminer efficacement les gaz polluants, les composés organiques et inorganiques toxiques explique sa pérennité et sa position dominante jusqu'à ce jour. Cependant, ce matériau, produit à grande échelle industriellement, présente des inconvénients liés à sa saturation en polluants et au coût élevé de sa régénération.

Actuellement, de nombreux chercheurs et industriels se tournent vers le développement durable en explorant l'utilisation de nouveaux matériaux moins coûteux, principalement d'origine naturelle ou issue de sous-produits et de déchets industriels nécessitant peu de transformation. Ces matériaux ont été avec succès testés dans le domaine du traitement des eaux pour éliminer les polluants organiques et inorganiques tels que les colorants et les métaux.

KHALFAOUI A, (2012) [19] a travaillé avec les écorces d'orange et de banane qui est un déchet très abondant en Algérie. Les résultats obtenus de l'étude de la rétention du bleu de méthylène sur l'écorce ont montré que la rétention des épiluchures de banane et d'orange est rapide où en a aboutis un taux d'élimination de la matière polluante compris entre 90-98 % dans les premiers 20 min.

Dans le travail de BALITI J et al. (2014) [20], l'utilisation de l'argile naturelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux synthétiques a donné des résultats très satisfaisants, cette décoloration est de l'ordre 70%. Les résultats montrent que l'adsorption de cet effluent est influencée par plusieurs facteurs. Etant donné que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la décoloration des eaux contaminées par ce polluant, ce qui est le cas pour le pH et la température. La modélisation du processus d'adsorption a montré qu'elle suit dans tous les cas étudiés le modèle du pseudo-second ordre, au temps que l'isotherme suit le modèle de Langmuir.

### **I.4. Généralités sur l'adsorption**

Le terme "adsorption" a été proposé par du Bois-Reymond et introduit dans la littérature par Kayser [21]. Dans les années suivantes, les termes "isotherme" et "courbe isotherme" ont été employés pour décrire les résultats des mesures d'adsorption à température constante. Kayser a également développé certains concepts théoriques qui ont constitué la base de la théorie de l'adsorption mono moléculaire. La science de l'adsorption a évolué grâce à une interaction constante entre la théorie et l'expérience.

#### **I.4.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physicochimique traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité. L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption.

#### **I.4.2. Les types d'adsorption**

On distingue deux types d'adsorption : L'adsorption physique (la physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

##### **1. L'adsorption physique (physisorption) :**

L'adsorption physique est un phénomène réversible, ce qui signifie que les molécules adsorbées peuvent facilement être désorbées. Ce processus résulte de l'attraction entre les atomes ou les groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives étant de nature physique et comprenant les forces de Van der Waals.

L'adsorption physique se déroule rapidement et est généralement limitée par les phénomènes de diffusion, conduisant à la formation de multicouches. La première couche se

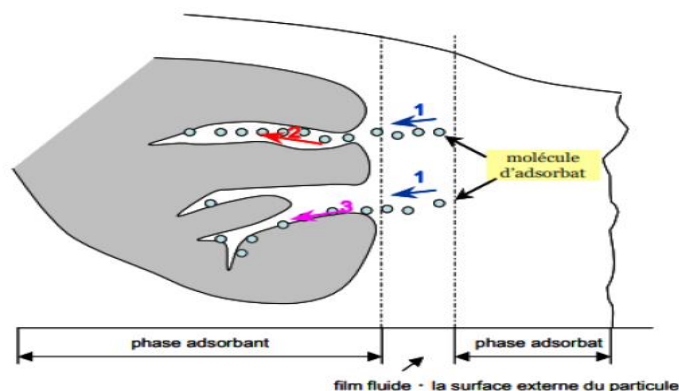
forme en raison des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, tandis que les couches suivantes résultent des interactions entre les molécules d'adsorbat elles-mêmes. Ce processus se réalise sans altérer la structure moléculaire [22].

### 2. L'adsorption chimique (chimisorption) :

L'adsorption chimique, ou chimisorption, est un processus irréversible, lent et hautement spécifique, entraînant une modification des molécules adsorbées. Contrairement à l'adsorption physique, ce type d'adsorption ne permet pas l'accumulation de molécules au-delà d'une monocouche. Seules les molécules directement liées au solide par des liaisons chimiques fortes, typiquement covalentes, sont impliquées. Ce phénomène s'accompagne d'une importante variation de l'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption dans le cas de la chimisorption est considérablement plus élevée que celle de l'adsorption physique [23].

#### I.4.3. 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'adsorbat termine son parcours fixé à un site adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (**Figure I.5**).



**Figure I.5.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

Avant d'être adsorbé, le soluté traverse plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la zone proche de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire, où le soluté se déplace à travers le film liquide jusqu'à la surface des grains.
3. Transfert intragranulaire, où la matière migre à travers la structure poreuse de la surface extérieure des grains jusqu'aux sites actifs.
4. Réaction d'adsorption au niveau des sites actifs ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### **I.4.4. Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

#### **1. Masse de l'adsorbant**

La masse de l'adsorbant joue un rôle crucial dans la disposition des molécules sur sa surface. L'adsorption d'une substance spécifique dans une solution augmente avec la quantité d'adsorbant, particulièrement si les particules de l'adsorbant sont petites et que la surface de contact est grande. 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 peut pas se produire. En raison du coût élevé des adsorbants, il est recommandé de choisir un rapport liquide-solide optimal [24].

#### **2. Concentration de l'adsorbat**

L'équilibre d'adsorption entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend principalement de la concentration initiale des substances à adsorber [24].

#### **3. pH**

Le pH du milieu est un paramètre crucial contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle significatif dans la mobilité des ions métalliques, de



sorte qu'une variation du pH entraîne des modifications importantes dans le processus d'adsorption.

### **4. La température**

La température joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. L'expérience montre que, dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique est rare. En conséquence, les mécanismes d'adsorption sont principalement exothermiques, ce qui signifie que l'efficacité du processus est généralement meilleure à des températures plus basses.

### **5. Vitesse d'agitation**

La vitesse d'agitation est un facteur important influençant l'adsorption. Elle permet d'homogénéiser la solution, d'assurer une distribution uniforme de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, et de répartir uniformément la température dans tout le bécher.

### **6. La Force ionique**

Dans les solutions diluées, le coefficient d'activité d'un électrolyte fort donné reste constant pour toutes les solutions ayant la même force ionique.

## **I.5. Conclusion**

Cette étude a permis de mettre en lumière les caractéristiques et les applications de la diatomite, les divers types de colorants et leurs impacts, ainsi que l'importance du phénomène d'adsorption. Nous avons examiné la diatomite, une roche sédimentaire siliceuse, pour ses propriétés uniques et ses multiples usages. Ensuite, nous avons défini les colorants, naturels et synthétiques, en soulignant leur rôle industriel et les défis environnementaux qu'ils posent, notamment la pollution des eaux. L'exploration de l'adsorption et de ses principes a mis en évidence son rôle clé dans le traitement des eaux contaminées par les colorants. Les propriétés spécifiques des colorants, comme le bleu de méthylène, ainsi que les matériaux d'adsorption, ont été analysées pour identifier des solutions plus durables et efficaces. Cette synthèse offre une base solide pour des recherches futures et des innovations dans le domaine de la décontamination des eaux industrielles.

### *Références bibliographiques*

- [1] Mann D.C., Diatoms: organism and image, in Automatic Diatom Identification, Series in Machine Perception Artificial Intelligence, chapitre 2, vol.1.51, World Scientific, 2002.
- [2] WOLFF, A. « Diatomaceous earth ». In: WOLFF, A. (Ed). Britannica Concise Encyclopedia. Encyclopedia Inc., Peru, 2006.
- [3] YUSAN, S., GOK, C., ERENTURK, S., et AYTAS, S. « Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data ». Appl. Clay Sci., vol. 67-68, pp. 106-116, 2012.
- [5] EDIZ, N., BENTLI, I., et TATAR, I. « Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination ». Int. J. Miner. Process., vol. 94, pp. 129-134, 2010.
- [6] BENAMRAOUI F. "Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture". Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, Université de Sétif, 2014.
- [7] BAGHRICVHE O. "Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse". Mémoire de magister en science exacte, option chimie, Université de Constantine, 2005.
- [8] SAIDI F. "Élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée". Mémoire de magister en chimie, option chimie inorganique et environnement, Université de Tlemcen, 2013.
- [9] Goren R., Baykara T., Marsoglu M. Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite. British Ceramic Transactions, vol.101, pp. 177-180, 2002.
- [10] Entreprise nationale des produits miniers non –ferreux et des substances utiles groupes ENOF; SIG Octobre 2008.
- [11] Vasconcelos P. V., Labrincha J. A., Ferreira J. M. F. "Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques". J. of the Eur. Ceram. Soc. Vol.20, pp.201-207, 2000.
- [12] Mendioroz, S., M.J. Belzunce and J.A. Pajares,. Thermogravimetric study of diatomites. J. Thermal Anal. Calorimetry, vol.35, pp.2097-2104, 1997.
- [13] LEE S-K, MILLS A. "Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes". Journal of Fluorescence; vol.13, pp.375-377, 2003.
- [14] WILSON T. "On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the Methylene blue group when combined with eosin". American Journal of Physiology; vol.19, pp. 647-670, 1907.

- [15] GOBI K, MASHITAH MD, VADIVELU VM. "Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge, Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies". Chemical Engineering; vol.171, pp. 1246–1252, 2011.
- [16] 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, Université de 8 mai 1945, 2021.
- [17] 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].
- [18] Zen S. « Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. » Thèse de doctorat, Université 8 mai 1945 de Guelma, 2015.
- [19] KHALFAOUI, A. « Étude de la rétention du bleu de méthylène sur des écorces d'orange et de banane ». 2012.
- [20] BALITI, J., « Utilisation de l'argile naturelle pour l'élimination du bleu de méthylène des eaux synthétiques ». 2014.
- [21] Y.J.M. Montgomery, consulting engineers, INS: water treatment principals and designs, Ed.J.Wiley & Sons, new york.1985.
- [22] Derafa, Garmia. « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques. » Thèse de doctorat, 2014.
- [23] Greene, Joseph C., et Baughman, George L. « Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*. » Text. Chem. Color, vol.28, pp. 23-30, 1996.
- [24] Boudia R. « Étude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé. » Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbès, 2021.

## **Chapitre II**

# **Adsorption de bleu de méthylène par diatomite**

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

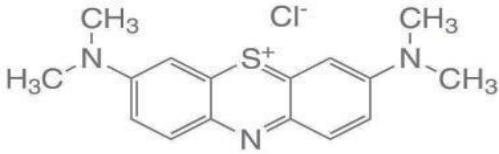
### II.1. INTRODUCTION

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à l'adsorption du bleu méthylène par la diatomite. Notre objectif est d'évaluer l'efficacité de la diatomite en tant qu'adsorbant pour le bleu méthylène, un colorant largement utilisé dans divers secteurs industriels. Nous examinerons l'influence de différents paramètres, tels que le temps de contact, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la quantité d'adsorbant et la température, sur le processus d'adsorption. De plus, nous tenterons de modéliser les données expérimentales de cinétique d'adsorption en appliquant diverses lois cinétiques. Enfin, nous étudierons les isothermes d'adsorption afin de comprendre les propriétés de surface de la diatomite et son affinité pour le bleu méthylène.

Le bleu de méthylène est un composé organique ayant pour formule chimique le chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7-phénazathionium. Ses propriétés sont répertoriées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1:** les caractéristiques de bleu du méthylène.

Caractéristique	Valeur
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S, x H_2O$
Masse moléculaire	319,85 g/mol
Apparence	Solide cristallin bleu
Solubilité dans l'eau à 20°C (g.L <sup>-1</sup> )	50
Point de fusion	190°C

La structure chimique du bleu de méthylène	
--	--

### II.2. RECUPERATION DU BLEU DE METHYLENE (BM)

#### II.2.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 ml de solution de BM à pH = 5,9 et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est  $\pm 0,5$  K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est séparé par centrifugation. La quantité de BM adsorbée est déterminée par spectrophotomètre Specord 210 Plus Analytik Jena UV-Vis.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, et du temps de contact et température. Le tableau II.1. Regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.1})$$

Où  $C_i$ : Concentration initiale de BM (mg/L)

$C_e$ : Concentration de BM à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique,  $Q_e$  et  $C_e$  ont été remplacés par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, avec:

$Q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

$C_t$ : Concentration à l'instant t (mg/L)

**Tableau II.2** : conditions opératoires considérées.

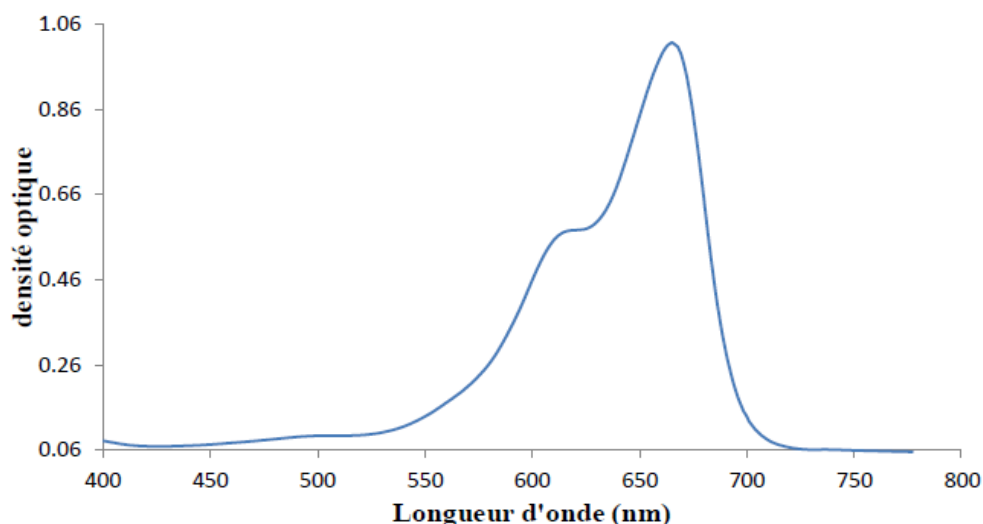
<b>1 / Cinétique</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
<b>1</b>	100	1	5,9	25
<b>3</b>				
<b>5</b>				
<b>10</b>				
<b>20</b>				
<b>40</b>				
<b>60</b>				
<b>90</b>				
<b>120</b>				
<b>240</b>				
<b>2 / isotherme</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
<b>120</b>	<b>25</b>	1	5,9	25
	<b>45</b>			
	<b>100</b>			
	<b>150</b>			
	<b>200</b>			
	<b>250</b>			
	<b>300</b>			
	<b>400</b>			
	<b>450</b>			
	Les adsorbants sont :			
- diatomite brute : <b>D</b>				
- diatomite modifié : <b>DM</b>				

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

### II.2.2. Choix de la longueur d'onde

Le spectrophotomètre utilisé est un Specord 210 Plus Analytik Jena UV–Vis. Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 400 nm et 800 nm et pH de la solution (**figure II.1**). L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 665 nm.



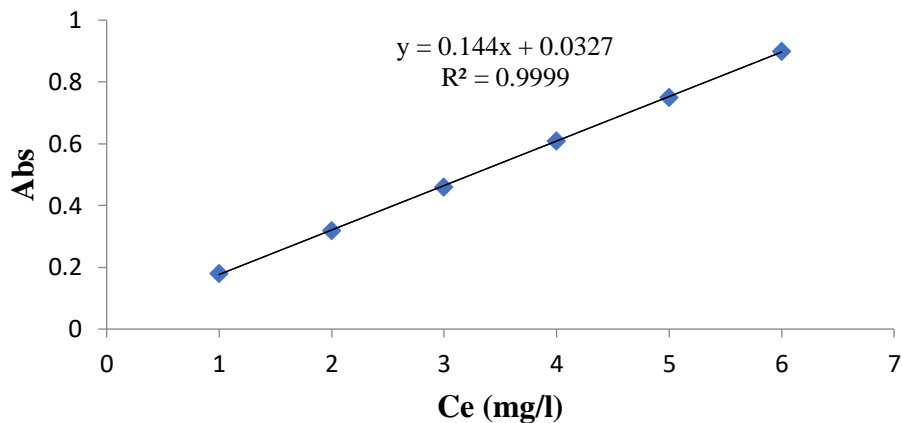
**Figure II.1.** Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a pH=5,9.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande maximale centrée autour de 665 nm. Elle est due à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les échantillons ont été dosés à 665 nm, après adsorption de bleu de méthylène.

### II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

Le bleu de méthylène a été dosé à 665 nm et a valeur de pH 5,9. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure II.2 L'évolution de la densité optique est linéaire, avec un coefficient de détermination,  $R^2$  (0,999).



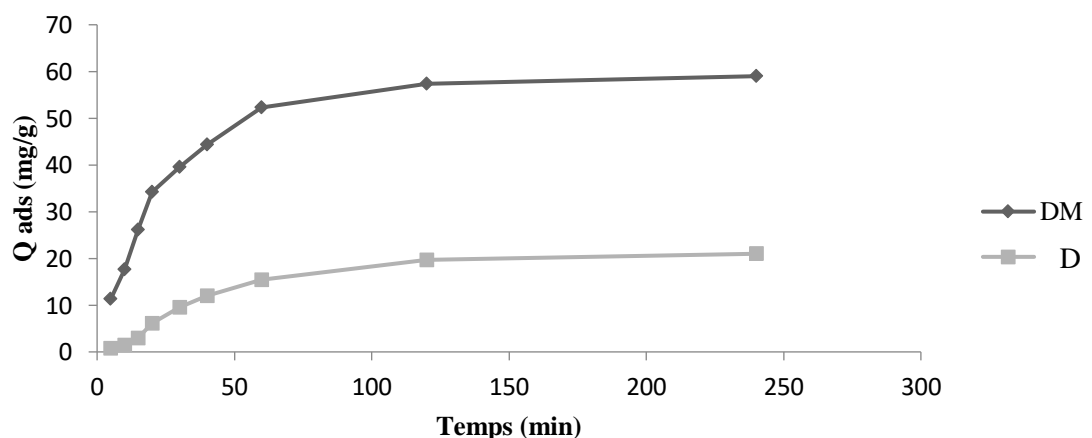


**Figure II.2.** Courbe d'étalonnage du BM établie à 665 nm à pH=5,9.

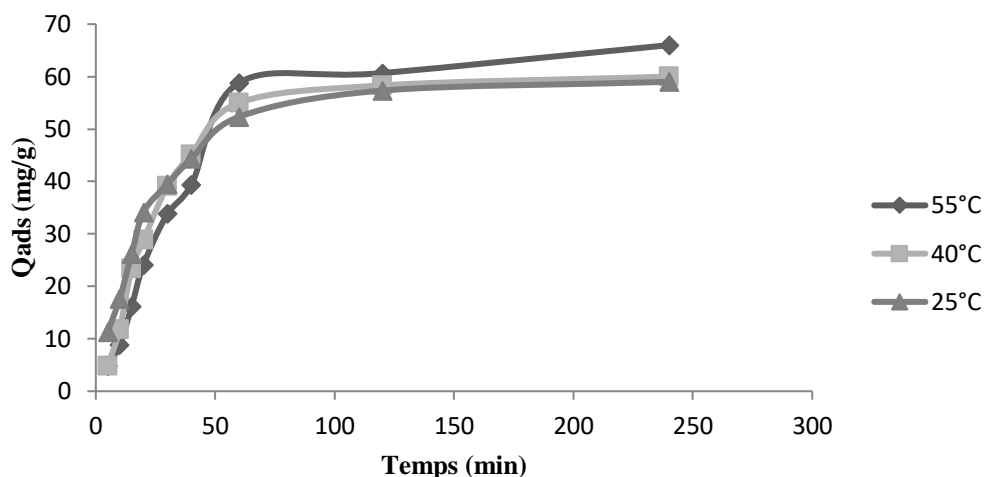
### II.3. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [1]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbé et de l'interaction adsorbé-adsorbant [2].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la (Figure II.3)



**Figure II.3.** Evolution de la quantité adsorbée de BM par la diatomite modifiée et la diatomite brute à température 25°C en fonction du temps.



**Figure II.4.** Evolution de la quantité adsorbée de BM par la diatomite et diatomite modifiée en fonction du temps.

L'adsorption de bleu méthylène est très rapide au cours des quinze premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. On remarque que la capacité d'adsorption du matériau modifiée est proportionnelle à la température. La séquence évolue comme suit : **DM 55 > DM 40 > DM 25**.

### II.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [3] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

où  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation II.3 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.3})$$

$Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$ : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

$K_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

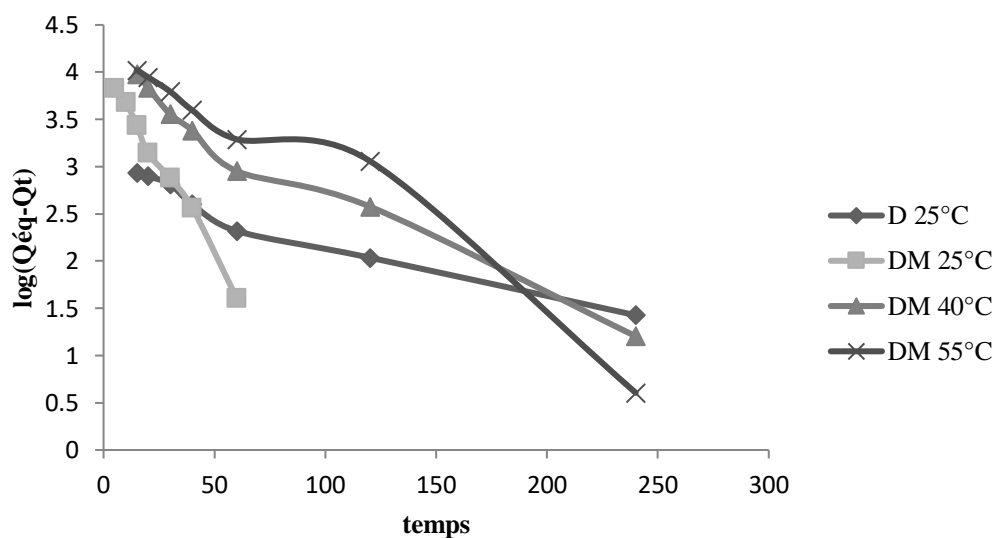
## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

$t$  : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $-K_1$ . L'application du modèle est illustrée sur la figure II.5 ; les paramètres de linéarisation figurent dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3:** Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		$Q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	$Q_{e \text{ cal}} (\text{mg g}^{-1})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	$R^2$
D	25	66,02	23,75	0,0005	0,961
DM	25	93,79	56,66	7,715	0,951
	40	142,06	76,50	3,938	0,867
	55	201,37	106,69	1,880	0,971



**Figure II.5.** Evolution de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (figure II.5), car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Les valeurs obtenues du coefficient de détermination confirment également le non validité de ce modèle.

### II.3.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [4] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

En intégrant l'équation II.6 et en notant que  $Q_t = 0$  à  $t = 0$ , l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.5})$$

où  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  (figure II.6). Les paramètres sont présentés dans le Tableau II.4.

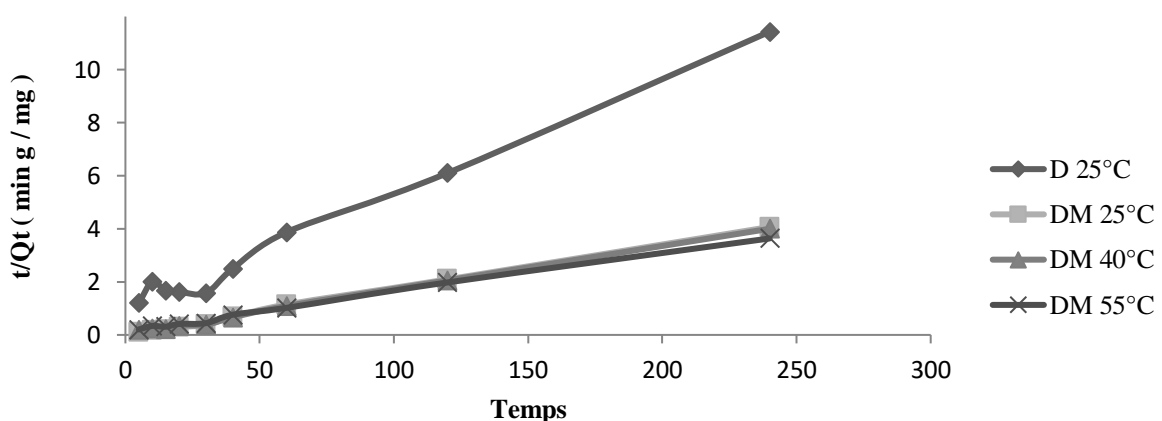


Figure II.6. Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

Tableau II.4: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
D	25	66,20	22,98	1,060	0,0020	0,993
DM	25	93,79	58,13	48,543	0,0143	0,997
	40	142,06	60,24	35,587	0,0098	0,996
	55	201,37	67,56	7,917	0,0017	0,996

Les résultats montrent que l'adsorption de bleu méthylène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , sont  $> 0,980$ . Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , est nettement en faveur de l'échantillon DM. Elle est égale, par exemple, à 1,060 et 48,543 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> pour D et DM, respectivement, à 25 °C. Ceci signifie que les molécules de bleu méthylène diffusent beaucoup plus rapidement à l'intérieur de DM, au début du processus

### II.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

ou diffusion intra-particulaire ;

- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [5] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.7})$$

Où  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure II.7 et dans le tableau II.5.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

Tableau II.5 : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$l$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
D	25	66,20	3,706	5,155	0,998
DM	25	93,79	9,853	2,270	0,971
	40	142,06	11,623	6,180	0,948
	55	201,37	11,198	10,055	0,990

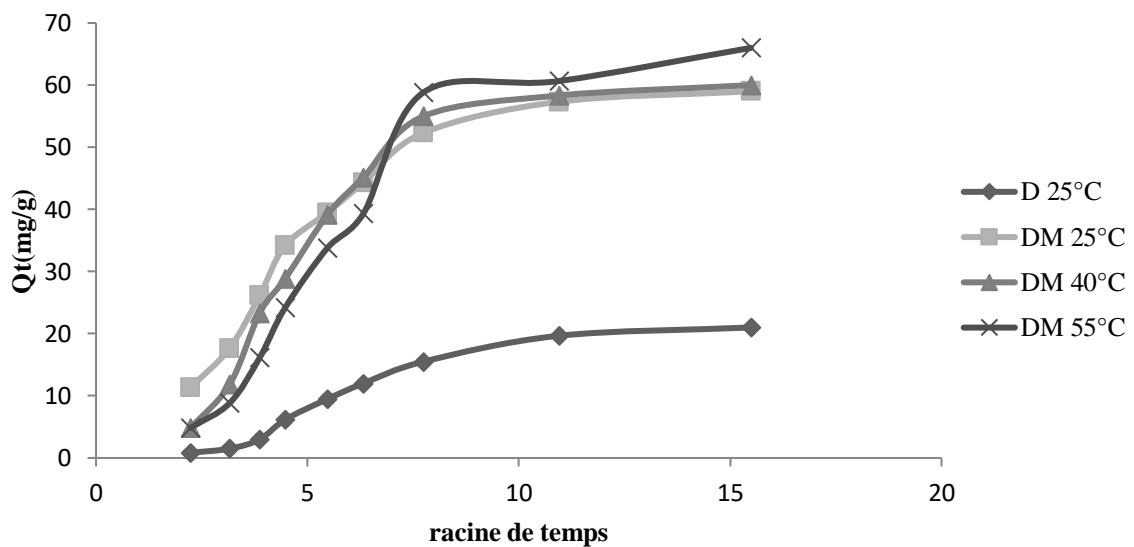


Figure II.7. Evolution de la quantité adsorbé en fontion du racine de temps.

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire peut s'appliquer pour notre matériau, car les valeurs de  $R^2$  sont significatives.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

### II.3.4. Modèle d'ELOVICH

L'équation d'Elovich [6] est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption.

Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.8})$$

En appliquant les conditions:  $Q_t = 0$ , à  $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$  à  $t = t$ , l'équation (II.8) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.9})$$

Où :

$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$\alpha$  : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

$\beta$  : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

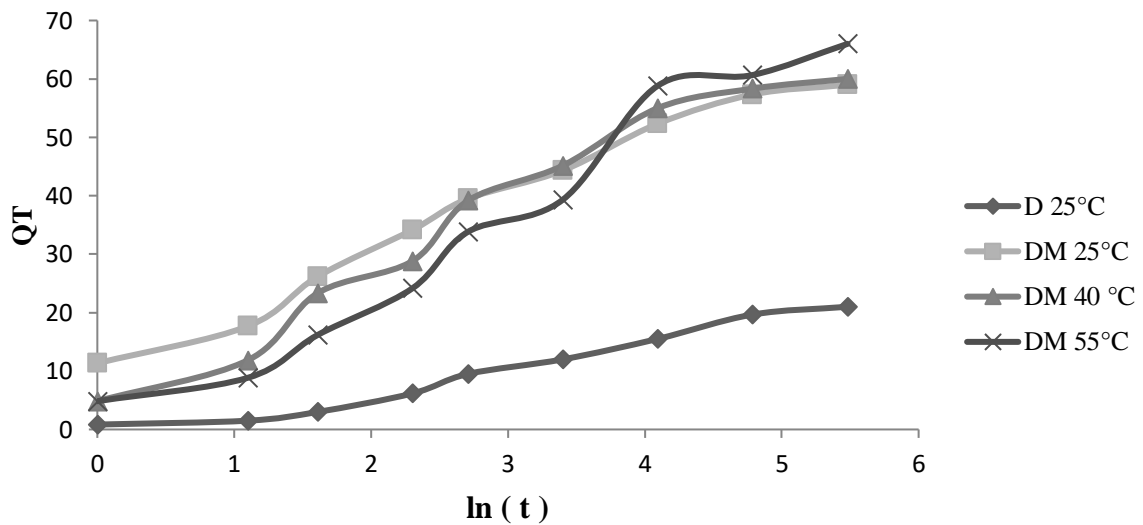


Figure II.8. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de ln(t).



## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

Tableau II.6: Paramètres cinétiques d'ELOVICH.

Adsorbant	Température (°C)	ELOVICH			
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
D	25	66,20	6,749	0,237	0,963
DM	25	93,79	$2.557.10^{-6}$	9,971	0,979
	40	142,06	16,959	0,089	0,966
	55	201,37	13,942	0,078	0,963

Nous remarquons que le modèle d'Elovich convient globalement, car les valeurs de  $R^2$  sont Appropriées. Cela signifie que l'adsorption de bleu méthylène est un processus activé, c'est-à-dire que l'augmentation de température favorise la fixation des molécules.

### II.4. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de BM, à 25, 40 et 55 °C, par La diatomite modifiées, sont représentées sur la figures II.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la quantité de BM restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré pour la suite des travaux.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, respectivement. Une température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [7] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pentedécroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

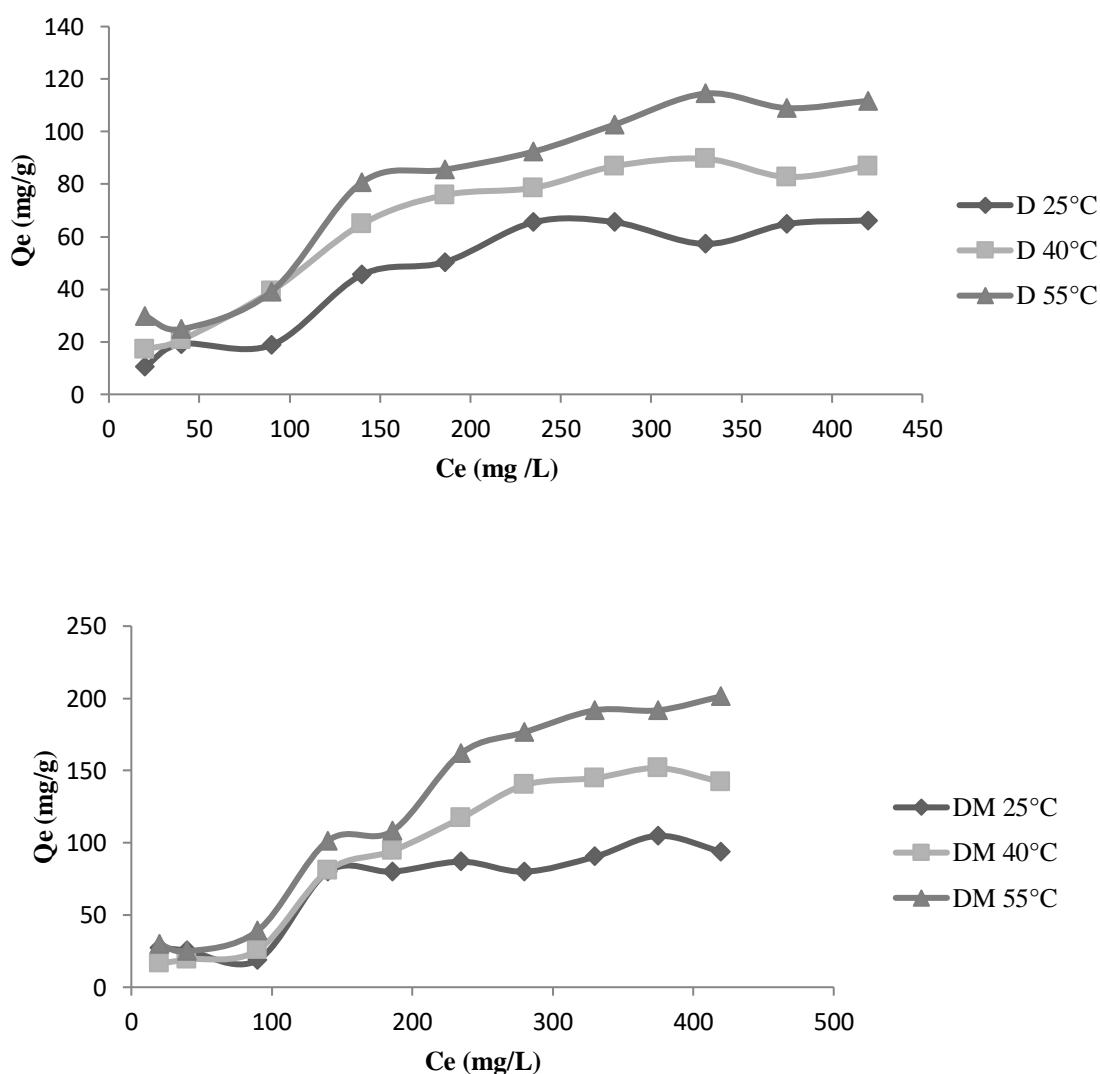
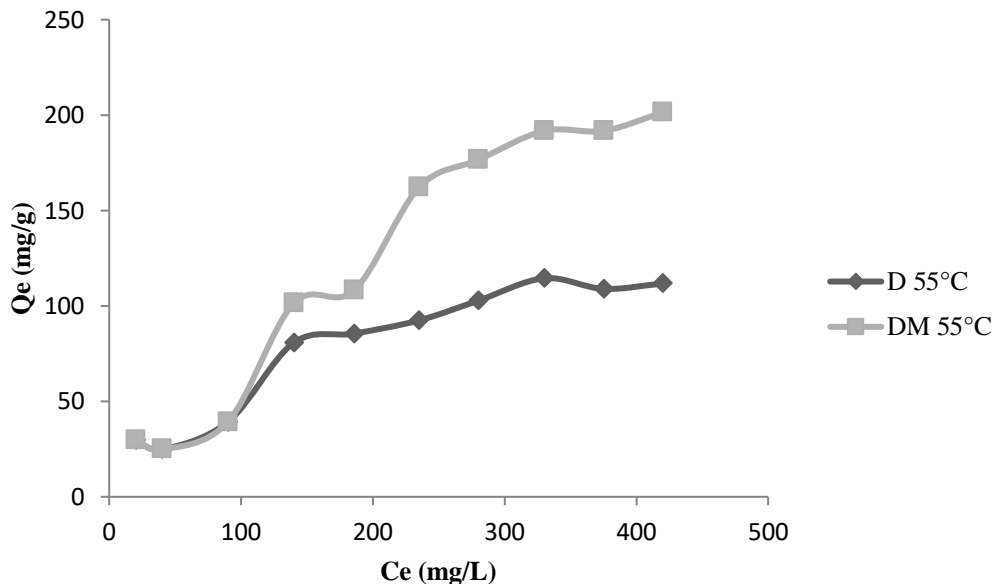


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de diatomite brute et modifiée.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

### II.5. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de BM adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative aux différentes diatomites, mesurée à 55°C, est représentée sur la figure II.10.



**Figure II.10.** Adsorption des différentes diatomites a température 55 °C.

Nous remarquons que DM présente la plus grande affinité, tandis que la diatomite non modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante :  $D < DM$

### II.6. Description des isothermes

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

### II.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement conçu pour l'adsorption en phase gazeuse, s'avère être une représentation précise des isothermes de type I en phase gazeuse. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses fondamentales [8] :

- Tous les sites d'adsorption à la surface du solide sont énergétiquement équivalents ;
- Chaque site d'adsorption ne peut lier qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Aucune interaction n'existe entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être décrites par l'équation II.10.

$$q_e = q_{\max} \times \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (\text{II.10})$$

$q_e$  : Quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g)

$q_{\max}$  : Quantité maximale adsorbable (mg/g)

$k_L$  : Constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ )

$C_e$  : Concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre ( $mg \cdot L^{-1}$ )

La linéarisation de l'équation nous donnera l'équation II.10

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (\text{II.11})$$

La représentation graphique de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  nous donnera une droite de pente  $1/q_{\max}$  d'ordonnée à l'origine  $1/k_L q_{\max}$ .

La constante de Langmuir  $k_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [10] :

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (\text{II.12})$$

Si :

- $0 < R_L < 1$  indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 0$  l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$  adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$  adsorption irréversible.

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.13})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau II.7.

**Tableau II.7:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>D</b>	25	88,49	0,0074	0,900
	40	125,02	0,0063	0,844
	55	135,13	0,0112	0,930
<b>DM</b>	25	111,11	0,0150	0,927
	40	357,14	0,0019	0,704
	55	714,28	0,0010	0,517

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination  $R^2$ . On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination,  $R^2$ , est très faible. Les valeurs des paramètres trouvés ne sont pas significatives.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

### II.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi-empirique utilisé pour modéliser les isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes, où les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents. Ce modèle est applicable uniquement dans le domaine des faibles concentrations, car il ne présente pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II.14 [09] :

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad (\text{II.14})$$

$k_F$  : Constante de Freundlich ( $mg^{1-1/n} \cdot L^{1/n} \cdot g^{-1}$ ) Qui donne une indication sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

$n$  : Coefficient de Freundlich qui caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

$k_F$  et  $n$  sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple (adsorbant /adsorbat) à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant

$\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$ , équation II.14

$$\log q_e = 1/n \log C_e + \log K_F \quad (\text{II.15})$$

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$ . Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.8.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

**Tableau II.8:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
<b>D</b>	25	1,954	1,644	0,957
	40	2,662	1,660	0,961
	55	8,122	2,237	0,984
<b>DM</b>	25	8,344	2,383	0,939
	40	1,244	1,223	0,971
	55	0,996	1,098	0,970

Nous remarquons que les valeurs de R<sup>2</sup> du modèle de Freundlich sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales du matériau brut, D, car elles sont ≥ 0,95. A cet effet, nous avons comparés nos données expérimentales relatives à D à celles du modèle de Freundlich. Un bon accord entre les isothermes expérimentales et le modèle de Freundlich a été trouvé.

### II.6.3. Modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick (DRK)

Le modèle Dubinin-Kaganer-Radushkevick [10] est utilisé pour représenter l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant selon l'équation suivante

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.16})$$

Dont :

Q<sub>e</sub>: quantité adsorbée (mol/g) ;

β: constante reliée à l'énergie d'adsorption (mol<sup>2</sup>/J<sup>2</sup>) ;

Q<sub>m</sub>: capacité de saturation théorique (mol/g) ;

ε: potentiel Polanyi (kJ/mol) ;

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

$$\varepsilon = RT \ln (1 + (1/Ce)) \quad (\text{II.17})$$

R: constante de gaz (8.314 J/mol K) ;

T: température adsorbée (K) ;

Alors l'énergie E (kJ mol<sup>-1</sup>):

$$E = 1/\sqrt{2\beta} \quad (\text{II.18})$$

Les résultats sont représentés dans le tableau (II.19).

**Tableau II.9:** Paramètres du modèle de Dubinin-Kaganer-Radushkevick.

échantillons	T (°C)	$\beta$	Qm	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
<b>D</b>	25	0,001	50,048	0,0223	0,655
	40	1,00E-04	65,890	0,0707	0,603
	55	7,00E-05	82,681	0,0845	0,466
<b>DM</b>	25	8,00E-05	69,199	0,0790	0,319
	40	1,00E-03	93,878	0,0223	0,523
	55	2,15E-01	79,917	0,0015	0,846

L'isotherme de Dubinin Radushkevich est généralement appliquée pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. La valeur de l'énergie apparente calculée dans le modèle DKR aide également à prédire la nature du processus d'adsorption, c'est-à-dire adsorption physique ou chimisorption. Les résultats indiquent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption.

### II.6.4. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin [11] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption. La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau. Cette baisse d'affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface.



## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$Q_e = RT(\ln K C_e)/b \quad (\text{II.19})$$

$R=8.314$  J/mol K

$T$ =Température (K) ;

$K$ =constante de Temkin (L/mg) correspondant à l'énergie maximale de liaison

$B=RT/b$  est liée à la chaleur d'adsorption.

La forme linéaire de l'équation II.17 est la suivante :

$$Q_e = (RT/b) \ln K + (RT/b) \ln C_e \quad (\text{II.20})$$

Le tracé de  $Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet la détermination de  $B$  et  $K$  à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement. Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.10.

**Tableau II.10:** Paramètres du Modèle du Temkin pour BM.

échantillons	T(°C)	B	K (L/mg)	R <sup>2</sup>
<b>D</b>	25	20,53	15,87	0,887
	40	26,92	13,93	0,943
	55	32,76	13,58	0,903
<b>DM</b>	25	28,1	13,16	0,791
	40	51,42	24,32	0,886
	55	65,82	23,50	0,869

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions adsorbant-adsorbat. En ignorant les valeurs extrêmement faibles et élevées des concentrations, ce modèle suppose une distribution uniforme des énergies de liaison entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Les résultats montrent que le modèle ne décrit pas les isothermes d'adsorption avec  $R^2$  assez faible.

### II.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , permettent de prévoir la

## **Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite**

---

spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [12] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.21})$$

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule mole<sup>-1</sup>)

$\Delta S$ : Entropie (Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T: Température absolue (K)

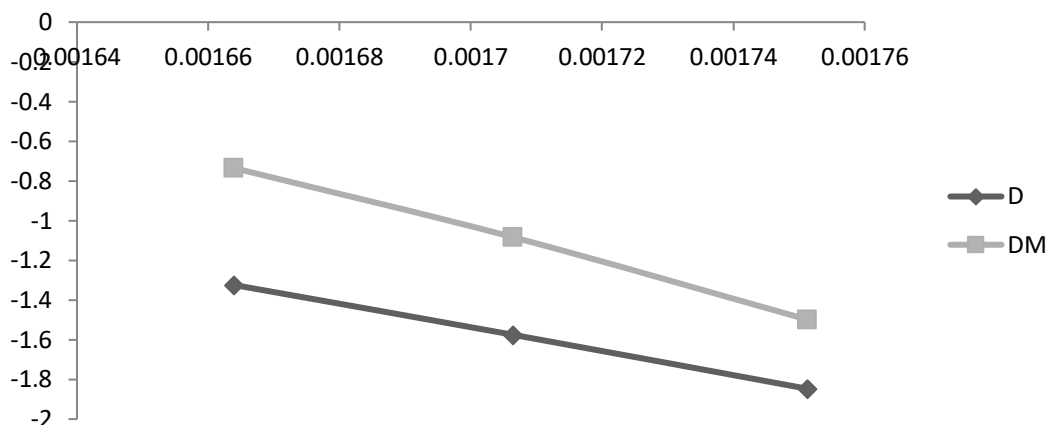
R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.22})$$

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.11 ;

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite



**Figure II.11.** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

A partir des tracés de la figure II.11, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.9.

**Tableau II.11:** paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu méthylène sur la diatomite.

Echantillon	$\Delta H$ (J/mole)	$\Delta S$ (J/mole.K)	$\Delta G$ (J/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R <sup>2</sup>
<b>D</b>	49,76	0,0718	28,36	27,29	26,21	0,999
<b>DM</b>	72,70	0,1149	38,45	36,73	35,08	0,998

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  montrent que l'adsorption de bleu méthylène est endothermique, de nature physique. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre lors de l'adsorption.

Les valeurs positives de  $\Delta G$  pour les deux échantillons indiquent que le processus d'adsorption n'est pas spontané aux températures étudiées. Cependant, les valeurs de  $\Delta G$  sont diminuées avec l'augmentation de température ce qui montre que l'adsorption devient thermodynamiquement plus favorable à des températures plus élevées. Les faibles valeurs  $\Delta G$  pour DM que pour D, suggère que la DM est un meilleur adsorbant dans des conditions de température plus élevée.

### II.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.12 compare la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée par diatomite modifiée, DM, par rapport à d'autres adsorbants.

**Tableau II.12:** Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.

Adsorbants	Qm (mg g <sup>-1</sup> )	Référence
<b>Zeolite/NaOH</b>	1,1	[13]
<b>Biochar à partir de déchets municipaux</b>	33,3	[14]
<b>kaolin</b>	52,8	[15]
<b>WO<sub>3</sub> NPs</b>	57,8	[16]
<b>Huile de coque de thé</b>	85,7	[17]
<b>Zr(IV)-MOF</b>	91,0	[18]
<b>Diatomite modifiée</b>	210,37	<b>Notre étude</b>

### II.9. Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de bleu méthylène sur la diatomite D et la diatomite modifiée DM. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont: pH de la solution 5,9; temps de contact à l'équilibre: 120 min et température = 55°C. L'étude cinétique révèle l'application du modèle pseudo second ordre et la diffusion intra particulaire. Les isothermes d'adsorption montrent que l'augmentation de la température augmente la capacité d'adsorption. La modélisation a montré l'application de modèles de Freundlich. Les grandeurs

## **Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite**

---

thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est non spontané, endothermique de nature physique.

La comparaison de nos résultats avec les résultats de l'adsorption de violet cristallisé sur d'autres matériaux montre que la modification des matériaux augmente la capacité d'adsorption, ainsi que la diatomite modifiée a une capacité d'adsorption élevée par rapport la majorité des matériaux notés dans le tableau.

## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

---

### Références bibliographiques

- [1] BOUALI, K. « Adsorption de la margine par l'argile sodée et calcique effluents industriels ». Mémoire de Magister, Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbès, Algérie, 2016.
- [2] RASMA, L., et KERMANE, Z. « Étude de l'élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite ». Licence en Chimie, Université Dr. Moulay Tahar-Saida, Algérie, 2014.
- [3] Lagergren SK. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven Vetenskapsakad Handlingar*.vol.24,1898.
- [4] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. Vol.5, pp.34,1999.
- [5] Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*.Vol 2. pp.89, 1963.
- [6] Chien SH, Clayton WR. Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils. *Soil Science Society of America Journal*. Vol.2 pp.44, 1980.
- [7] Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J Colloid Interface Sci*. Vol.3, pp.47, 1974.
- [8] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc*. Vol 9, pp.40, 1918.
- [9] Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem*. Vol.57, pp. 385-471, 1906.
- [10] Dubinin L. V, Radushkevich M.M. The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Dokl .Akad. Nauk Sssr* ; vol.55, pp.327-329, 1947.
- [11] Temkin M. I. Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules, *Zhurnal Fiz. skoi Khimii*, vol.15, pp. 296-332, 1941.
- [12] Lima EC, Hosseini-Bandegharai A, Moreno-Piraján JC, Anastopoulos I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J Mol Liq*. Vol.273, 2019.
- [13] Prajapati A. K, Mondal M. K., Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto cuo nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell, *j. mol. liq.*, vol.307, pp.112-949, 2020.

## **Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite**

---

[14] Hor K. Y., Chee J. M. C., Chong M. N., B. Jin, C. Saint, P. E. Poh, R. Aryal, Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater, *j. clean. prod.*, vol.118, pp.197–209, 2016.

[15] Adhikari S., Mandal S., Sarkar D., Kim D., Madras G., Kinetics and mechanism of dye adsorption on ZnO nanoparticles, *appl. surf. sci.*, vol.420, pp.472–482, 2017.

[16] Mabel M. M., Sundararaman T. R., Parthasarathy N., Rajkumar J., Chitin beads from *Peneaus* sp. shells as a biosorbent for methylene blue dye removal. *pol. j. environ. stud.*, vol.28 pp.2253–2259, 2019.

[17] Sumalinog D. A. G., Capareda S. C., de Luna M. D. G., Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *j. environ. manag.*, vol.210, pp.255–262, 2018.

[18]. Pawar R. R., Gupta P., Sawant S. Y., Shahmoradi B., Lee S. M., Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, *int. j. biol. macromol.*, vol.114, pp.1315–1324, 2018.

# *Conclusion générale*



---

# CONCLUSION GENERALE

---

## Conclusion générale

Grâce à notre étude appliquée dans le laboratoire, nous avons constaté que la diatomite modifiée présente une amélioration significative de l'adsorption du bleu de méthylène par rapport à la diatomite brute, soulignant son potentiel prometteur comme matériau adsorbant dans diverses applications environnementales et industrielles.

L'étude a inclus plusieurs variables influençant l'adsorption des deux types de diatomées et du bleu de méthylène afin de déterminer les meilleures conditions pour une adsorption optimale et la purification de l'eau contaminée par des colorants.

Les résultats de ces effets sont les suivants :

Dans un contexte acide, notre étude a révélé une favorisation de l'adsorption. De plus, nous avons déterminé que le temps de contact optimal pour une adsorption complète du bleu de méthylène est de 120 minutes, soulignant ainsi l'importance de cette variable dans le processus d'élimination des colorants.

L'analyse cinétique d'adsorption a mis en évidence la pertinence du modèle de pseudo-second ordre pour décrire avec précision ce processus. Par ailleurs, une température de 55 degrés Celsius a été identifiée comme étant la plus propice pour maximiser l'efficacité de l'adsorption, mettant en lumière l'influence significative de la température sur ce phénomène.

En examinant les propriétés spécifiques des différentes diatomées, nous avons constaté que la diatomite modifiée (DM) présente une affinité supérieure pour le bleu de méthylène par rapport à la diatomite brute (D), cette dernière affichant une capacité de fixation moindre. L'analyse isotherme a corroboré ces résultats en montrant que l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite suit parfaitement le modèle de Freundlich.

De plus, nous avons observé que l'élimination du bleu de méthylène est un processus endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ), tandis que les valeurs positives de  $\Delta G$  indiquent que l'adsorption n'est pas spontanée. Enfin, la valeur positive de  $\Delta S$  ( $\Delta S > 0$ ) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, ce qui contribue à mieux comprendre les mécanismes sous-jacents de ce processus d'adsorption.

## Introduction Générale

---

Ces résultats fournissent des orientations précieuses pour l'utilisation de la diatomite modifiée comme alternative efficace dans le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques, ouvrant ainsi la voie à des avancées significatives dans la dépollution des eaux résiduaires industrielles et la préservation de l'environnement aquatique.