
	الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية	
	People's Democratic Republic of Algeria	
	وزارة التعليم العالي و البحث العلمي	
	Ministry of Higher Education and Scientific Research	
	جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم	
	Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem	
	كلية العلوم و التكنولوجيا	
	Faculty of Sciences and Technology	
	قسم هندسة الطرائق	
	Department of Process Engineering	

N° d'ordre : M2...../GP/2025

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

**Filière: Génie des procédés**

**Spécialité : Génie des procédés de l'environnement**

### Thème

**Élimination d'un colorant cationique par adsorption sur la diatomite de Sig**

Présenté par :

1- AMARA Warda

Soutenu le 29/06 / 2024 devant le jury composé de :

<b>Président(e) :</b>	BENYEKKOU Nabila	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem
<b>Examineurs:</b>	BELARBI Ilhem	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem
<b>Encadrant (e) :</b>	SALAA Fahima	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024 / 2025

## **REMERCIEMENTS**

*Pour commencer, je remercie Allah, Le Tout Puissant de m'avoir donné la santé, la force, la patience et la capacité à mener à bon terme ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M) dirigé par Mr. **BELHAKEM Mustapha**, Professeur à l'université de Mostaganem. Nous tenons à le remercier de nous avoir accueillies au sein du laboratoire et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Mme SALAA Fahima**, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem, pour sa précieuse supervision tout au long de la réalisation de ce travail. Ses conseils avisés, ses remarques pertinentes et sa disponibilité constante ont grandement contribué à l'aboutissement de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma reconnaissance la plus sincère.*

*Je remercie également **Mme BENYEKKOU Nabila**, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Son expertise et le temps qu'elle a consacré à l'évaluation de ce travail me sont particulièrement précieux.*

*Mes remerciements s'adressent également à **Mme BELARBI Ilhem**, Maître de conférences à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté de faire partie du jury, et pour ses remarques enrichissantes et constructives.*

*Nous adressons également nos remerciements à tous les membres du laboratoire SEA2M pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

# *Dédicaces*

## *Je dédie ce travail*

*À la mémoire de mon père, qui a quitté ce monde avant que je puisse pleinement connaître sa présence. Même si je ne l'ai pas connu comme je l'aurais souhaité, son absence a laissé une empreinte profonde dans mon cœur, et son souvenir demeure vivant en moi.*

*À ma mère, qui a été pour moi à la fois une mère aimante et un père protecteur. Par son amour, sa force et ses sacrifices, elle m'a élevée avec dignité et courage.*

*À mes frères et sœurs, qui ont toujours été ma famille, mon soutien et mon refuge à chaque étape de ma vie. Leur amour et leur présence ont fait toute la différence.*

*Et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à ce parcours, je vous exprime ma profonde gratitude.*

# Sommaire

## Liste des figures

## Liste des tableaux

## Résumé

Introduction générale .....1

## Chapitre I : Partie bibliographique

I.1.Introduction .....4

I.2.ARGILES .....4

I.2.1.Définition de l'argile .....4

I.2.2.Origine et formation de l'argile.....4

I.2.3.L'importance des argiles dans les applications modernes .....5

I.2.4.Généralités sur la Diatomite.....5

I.2.4.1.Le silice .....5

I.2.4.2.Le diatomite .....5

I.2.4.3.Principaux gisements de diatomite dans l'Ouest algérien .....6

I.2.4.4.Structure de diatomite.....7

I.2.4.5.Surface de la diatomite .....7

I.2.4.6.Propriétés physico-chimique de diatomite.....9

I.2.4.7.Production.....10

I.2.4.8.Application.....10

I.2.4.9.Modification des diatomites.....11

I.3.ADSORPTION .....11

I.3.1.Généralités .....11

I.3.2.Définition de l'adsorption.....11

I.3.3.Types d'adsorption .....12

I.3.4.Precessus d'adsorption .....13

I.3.5.Classification des isothermes d'adsorption.....14

I.4.LES COLORANTS .....16

I.4.1.Définition des colorants.....16

I.4.2.Classification des colorants.....16

I.4.3.Colorants synthétiques.....16

I.4.4. Bleu méthylène.....	17
I.4.4.1. Définition... ..	17
I.4.4.2. Utilisation.....	17
I.4.4.3. Toxicité .....	17
I.5. Conclusion .....	18
Références bibliographique .....	19
<b>Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite</b>	
II.1. INTRODUCTION .....	22
II.2. RECUPATION DU BLEU DE METHYLENE (BM).....	23
II.2.1. Condition opératoires .....	23
II.2.2. Choix de la longueur d'onde.....	25
II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage.....	26
II.3. EFFET DU PH.....	26
II.4. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	27
II.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....	28
II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	30
II.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	32
II.4.4. Modèle d'ELOVICH.....	34
II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION .....	35
II.6. AFFINITE D'ADSORPTION .....	37
II.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....	37
II.7.1. Modèle de Langmuir .....	38
II.7.2. Modèle de Freundlich.....	40
II.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....	42
II.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS .....	44
II.10. CONCLUSION.....	45
Références bibliographique .....	47
CONCLUSION GENERALE.....	49

## Résumé

Les colorants synthétiques rejetés dans les eaux usées industrielles représentent une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine, en raison de leur toxicité, leur résistance à la dégradation et leur forte visibilité. Cette étude vise à évaluer l'efficacité de la diatomite, notamment après modification, dans l'élimination du bleu de méthylène des solutions aqueuses par adsorption. Plusieurs paramètres opératoires ont été étudiés : le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la température et le pH. Les résultats ont montré que l'adsorption est optimale à un pH de 7,14, l'équilibre est atteint à l'issue de 60 min de contact et Les données suivent le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le modèle de Freundlich exprime mieux le type d'adsorption. Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que le processus est endothermique, spontané et avec l'augmentation de désordre à l'interface solide-solution. Les résultats indiquent que la diatomite est favorable pour être utilisée comme adsorbant économique pour l'élimination du colorant bleu de méthylène

**Les Mots-clés :** Adsorption, Diatomite, modification, Polluant Organique, Bleu de méthylène.

## Summary

Synthetic dyes discharged into industrial wastewater represent a serious threat to the environment and human health, due to their toxicity, resistance to degradation and high visibility. The aim of this study was to assess the effectiveness of diatomite, particularly after modification, in removing methylene blue from aqueous solutions by adsorption. Several operating parameters were studied: contact time, initial dye concentration, temperature and pH. The results showed that adsorption is optimal at a pH of 7.14, equilibrium is reached after 60 min of contact and the data follows the pseudo-second order kinetic model. The values of the thermodynamic parameters indicate that the process is endothermic, spontaneous and with increasing disorder at the solid-solution interface. The results indicate that diatomite is favorable for use as an economical adsorbent for the removal of methylene blue dye.

**Keywords:** Adsorption, Diatomite, Modification, Organic pollutant, Methylene blue.

## المخلص

تمثل الأصباغ الاصطناعية التي يتم تصريفها في مياه الصرف الصناعي تهديدًا خطيرًا للبيئة وصحة الإنسان، نظراً لسميتها ومقاومتها للتحلل و وضوحها العالي. كان الهدف من هذه الدراسة هو تقييم فعالية الدياتوميت، خاصة بعد التعديل، في إزالة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية عن طريق الامتزاز. تمت دراسة العديد من معاملات التشغيل: وقت التلامس وتركيز الصبغة الأولي ودرجة الحرارة ودرجة الحموضة. أظهرت النتائج أن الامتزاز هو الأمثل عند درجة حموضة 7.14، ويتم الوصول إلى التوازن بعد 60 دقيقة من التلامس وتتبع البيانات النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة. تشير قيم البارامترات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية ماصة للحرارة و عفوية ومع زيادة الاضطراب في السطح البيئي بين المادة الصلبة والمحلل. تشير النتائج إلى أن الدياتوميت مفضل للاستخدام كمادة ماصة اقتصادية لإزالة صبغة الميثيلين الأزرق

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الدياتوميت، التعديل، ملوث عضوي، الميثيلين الأزرق.

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Composition chimique (%en massique) de diatomite.....	7
<b>Tableau I-2</b> : Caractéristique de la diatomite pour différents pays.....	10
<b>Tableau I-3</b> : Différences entre les adsorptions physique et chimique .....	13
<b>Tableau II-1</b> : Propriétés physico-chimiques et structure de bleu de méthylène .....	22
<b>Tableau II-2</b> : conditions opératoires considérées .....	24
<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 .....	34
<b>Tableau II-7</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.....	40
<b>Tableau II-8</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich .....	41
<b>Tableau II-9</b> : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu méthylène sur la diatomite .....	44
<b>Tableau II-10</b> : Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie. ....	45

# LISTE DES FIGURES

---

## Liste des figures

<b>Figure I-1.</b> Photo d'un échantillon de diatomite de la Sig (Mascara) .....	6
<b>Figure I-2.</b> Diatomite du gisement de Tahalait près Sig .....	7
<b>Figure I-3.</b> Structure des groupes silanols isolés .....	8
<b>Figure I-4.</b> Structure des groupes silanols géminaux .....	8
<b>Figure I-5.</b> Structure des groupes vicinaux .....	9
<b>Figure I-6.</b> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .....	12
<b>Figure I-7.</b> Processus d'adsorption .....	14
<b>Figure I-8.</b> Classes des isothermes d'après Giles et al .....	15
<b>Figure II-1.</b> Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde .....	25
<b>Figure II-2.</b> Courbe d'étalonnage du BM établie à 665 nm .....	26
<b>Figure II-3.</b> Influence de pH sur l'adsorption du bleu méthylène par diatomite brut et diatomite modifié .....	27
<b>Figure II-4.</b> Evolution de la quantité adsorbée de BM par la diatomite modifiée et la diatomite brute à température 25°C 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 .....	31
<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 $\ln(t)$ .....	35
<b>Figure II-9.</b> Isothermes d'adsorption de diatomite brute .....	36
<b>Figure II-10.</b> Isothermes d'adsorption de diatomite modifiée .....	36
<b>Figure II-11.</b> Adsorption des différentes diatomites a température 55 °C .....	37
<b>Figure II-12.</b> Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	43

# Introduction Générale

## INTRODUCTION GENERALE

---

L'eau constitue une composante fondamentale des écosystèmes naturels et un élément indispensable à la vie sur Terre. Elle intervient dans la quasi-totalité des processus biologiques, en plus de son rôle clé dans les domaines agricole, domestique et industriel [1]. Toutefois, la pression croissante exercée par les activités anthropiques, en particulier celles liées à l'urbanisation, à l'industrialisation et à l'agriculture intensive, a entraîné une détérioration significative de la qualité des ressources hydriques. Les rejets non traités ou insuffisamment épurés des industries dans les milieux aquatiques sont responsables de la contamination par divers polluants organiques et inorganiques, parmi lesquels les colorants synthétiques occupent une place préoccupante [2].

Ces substances, souvent récalcitrantes et peu biodégradables, présentent une grande stabilité chimique, ce qui complique leur élimination par les procédés classiques. Parmi ces composés, le bleu de méthylène, un colorant cationique appartenant à la famille des phénothiazines, est largement utilisé dans les secteurs du textile, du cuir, du papier, des plastiques et même en biologie comme marqueur [3]. Sa présence dans les eaux usées, même à faible concentration, nuit gravement à la qualité de l'eau, entrave la pénétration de la lumière, perturbe la photosynthèse et peut provoquer divers effets toxiques sur les organismes aquatiques et les êtres humains, tels que des allergies, des troubles gastro-intestinaux et des effets cytotoxiques [4].

Face à cette problématique, de nombreuses techniques de traitement des eaux contaminées ont été développées. Parmi celles-ci : l'oxydation avancée, la photodégradation, la filtration membranaire, l'électrocoagulation, la précipitation chimique et la biodégradation [5]. Cependant, ces procédés peuvent présenter des inconvénients comme le coût élevé, la complexité d'exploitation ou la production de sous-produits indésirables. L'adsorption, en revanche, se distingue par sa simplicité, son efficacité même à faibles concentrations, sa rapidité d'action et son adaptabilité à différentes conditions environnementales [6].

Dans cette optique, l'utilisation de matériaux naturels et peu coûteux comme adsorbants suscite un intérêt croissant. La diatomite, également appelée terre de diatomée, est une roche sédimentaire siliceuse formée par l'accumulation fossilisée de frustules de diatomées. Sa structure poreuse, sa faible densité, sa surface spécifique élevée et sa nature chimiquement modifiable en font un excellent candidat pour l'élimination des polluants organiques,

## INTRODUCTION GENERALE

---

notamment les colorants [7]. En outre, sa disponibilité naturelle et son caractère écologique renforcent son attractivité dans les systèmes de traitement durable.

La présente étude vise à évaluer l'efficacité de la diatomite, brute et chimiquement modifiée, dans l'adsorption du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses. Elle s'attache également à étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale du colorant, la dose d'adsorbant, le temps de contact, le pH du milieu ainsi que la température, afin d'optimiser les conditions opératoires et mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

**Chapitre I :** Ce chapitre est consacré à la présentation théorique des propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène et de la diatomite, ainsi qu'aux mécanismes d'adsorption et aux principaux facteurs influençant ce phénomène.

**Chapitre II :** Il décrit la méthodologie expérimentale suivie, présente les résultats obtenus lors des tests d'adsorption, et discute l'effet de divers paramètres (concentration, dose, temps, pH, température) sur la capacité d'élimination du colorant.

### Références bibliographiques

[1] Yaseen D. A., Scholz M, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 1193–1226, 16, 2018.

[2] Belkacem F. Z., Khelifa M, Amar A, Marouf-Khelifa K, Khelifa A, A new synthesis Method for organoclay and its role in enhancing the adsorption of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide: Performance and interactions, *Inorg. Chem. Commun.* 114650, 178, 2025.

[3] Otero M, Rozada F, Calvo LF, Garcia A.I, Moran A, Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge, *Dyes and Pigments.* 55-65, 57, 2003,

[4] Karaca S, Gürses A, Açıkyıldız M, Ejder M, Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon, *Microporous Mesoporous Mater.* 376–382, 115, 2008.

[5] Collivignarelli M C, Abbà A, Miino M.C, Damiani S, Treatments for color removal from wastewater: State of the art, *J. Environ. Manage.* 727–745, 236, 2019.

[6] F. Salaa, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, A. Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 125226, 396, 2020.

[7] Yuan P. Liu D. Fan M. Yang D. Zhu, R. Ge F. He. H. Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions using diatomite supported/unsupported magnetite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 614–621, 2010.

## I.1. Introduction

Dans le contexte de l'expansion industrielle croissante, notamment dans les secteurs du textile, de la chimie et de la pharmacie, les ressources hydriques ont connu une pollution accrue par des composés organiques récalcitrants, en particulier les colorants synthétiques. Ces substances se caractérisent par leur stabilité chimique et leur faible biodégradabilité, ce qui en fait une menace environnementale réelle. Dans cette optique, l'utilisation de matériaux naturels à faible coût et dotés d'une capacité élevée d'adsorption représente une solution prometteuse pour le développement de technologies efficaces de traitement des eaux industrielles polluées [1].

## I.2. ARGILES

### I.2.1. Définition de l'argile

L'argile un matériau naturel composé principalement de minéraux, à grains fins qui est généralement plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et qui durcit en séchant ou en chauffant, l'argile est l'un des matériaux les abondants sur terre. Le terme argile n'a pas la même signification mécanique et physique (sol et roche) selon la question d'un groupe d'espèces minérales, d'une famille de roches, d'une catégorie de sol ou de catégorie granulaire qui comprend des particules métalliques, le grain des grains est inférieur à  $2\mu\text{m}$  [2].

### I.2.2. Origine et formation de l'argile

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération la surface est physiquement affectée en raison des différences de température, en plus des changements chimiques qui se produisent lors du contact de l'eau qui permet la dégradation en particules subtile. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, de même que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [3].

L'argile substances pourraient être des matériaux adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des Silicates lamellaires à capacités d'adsorption dues à leur grande surface spécifique et à leurs charges de surface. Peu de chercheurs se sont intéressés aux colorants anioniques difficilement adsorbables sur ces supports [4].

# CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

## **I.2.3. L'importance des argiles dans les applications modernes**

Ces cations, appelés aussi équilibrants, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie en leur conférant des propriétés hydrophiles. Grâce à leurs caractéristiques, les argiles sont utilisées de plus en plus souvent dans les biotechnologies et dans des domaines tels que l'industrie pharmaceutique, l'industrie alimentaire et la protection de l'environnement.

L'environnement est un sujet intéressant pour notre collectif, et il est abordé à travers la préparation de différents matériaux à base d'argile, capables de retenir divers polluants industriels. Ce problème est devenu un enjeu environnemental majeur. Un intérêt croissant a été porté sur les méthodes de piégeage de différents gaz industriels en utilisant des matériaux à base d'argiles.

## **I.2.4. Généralités sur la Diatomite**

### **I.2.4.1. La silice**

Le dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) constitue un matériau clé dans de nombreuses applications industrielles, et il provient principalement de deux sources : la silice naturelle et la silice synthétique. La silice naturelle est extraite de roches sédimentaires riches en diatomite. Tandis que la silice synthétique est produite à partir de matières premières variées telles que le tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ), la silice pure ( $\text{SiO}_2$ ) ou les silicates de sodium. Une troisième source est représentée par les fumées de silice, un sous-produit récupéré lors de la fabrication du ferro-silicium et de silicium métallique.

La silice naturelle, en particulier celle issue de la terre de diatomée, se caractérise par sa structure amorphe et sa grande pureté, avec une teneur en silicium variant entre 98% et 99%. Ces propriétés lui confèrent une faible toxicité. Toutefois, elle peut contenir certaines impuretés à caractère cristallin, telles que la cristobalite ou le quartz, même en faibles proportions ce qui peut influencer ses comportements physico-chimiques [5].

### **I.2.4.2. Le diatomite**

L'argile diatomée est une roche sédimentaire naturelle formée principalement des fossiles d'algues aquatiques unicellulaires qui se caractérisent par leur coque siliceuse. Ces algues sont abondantes dans les environnements aquatiques, en particulier dans les lacs et les

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

rivières, où elles prolifèrent sous des conditions appropriées de lumière et de nutriments. Les diatomites ont un squelette externe fait de silice ( $\text{SiO}_2$ ), qui est une forme de dioxyde de silicium.



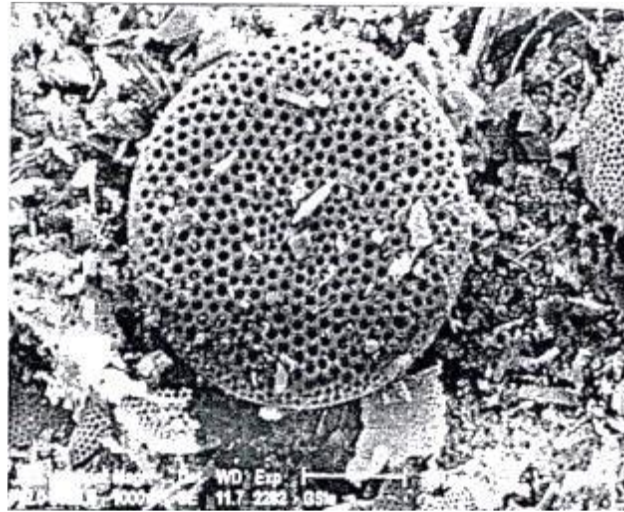
**Figure I-1.** Photo d'un échantillon de diatomite de Sig (Mascara) [6].

### I.2.4.3. Principaux gisements de diatomite dans l'Ouest algérien

Parmi les principaux sites d'exploitation on distingue notamment les gisements de Tahalait, située près de Sig, et ceux de Ouillis, à proximité de Mostaganem. Ces gisements représentent des réserves considérables et s'étendent sur une large zone dans l'ouest du pays, englobant notamment Sig, Mostaganem, Chlef, Mohammadia, Ain Larabaa et hammam bouhadjar. L'épaisseur des couches dans ces formations varie généralement entre 20 et 50 mètres

- Gisement de Tahalait près de Sig

Le gisement de Sig, localisé à environ 390 km à l'ouest de la capitale Alger et situé à une quinzaine de km au Sud-Est de la ville de Sig, présente un intérêt particulier de par sa composition géologique. En effet, le gisement de Tahalait se caractérise par une structure formée de sédiments marins datant du miocène supérieur, associés à des dépôts du quaternaire. Ce gisement souterrain renferme des réserves exploitables estimées à près de 10 millions de tonnes [7].



**Figure I-2.** Diatomite du gisement de Tahalait près Sig [7]

#### I.2.4.4. Structure de diatomite

La structure de la diatomite est essentiellement constituée de silice hydratée, accompagnée d'impuretés sous forme d'oxydes minéraux [8].

La diatomite est constituée d'un grand nombre de diatomées (micro-algues fossilisées) aux formes et tailles très variées. Sa structure est très poreuse, contenant jusqu'à 80 à 90 % de vide, ce qui lui donne des propriétés absorbantes exceptionnelles.

**Tableau I-1 :** Composition chimique (% en massique) de diatomite [9].

Composants	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Pertes
%massique	72,1	5,3	3,8	0,37	0,65	0,54	7,2	2,6	7,44

La nature et la quantité des impuretés minérales sont souvent liées à l'origine et à la genèse des gisements de diatomées.

#### I.2.4.5. Surface de la diatomite

La silice constituant la diatomite présente une surface hautement réactive, principalement en raison de la présence de groupes fonctionnels spécifiques. Parmi ceux-ci, les groupes hydroxyle (-OH), également appelés silanols lorsqu'ils sont liés à l'atome de silicium, jouent un rôle fondamental dans les interactions entre la surface et les molécules adsorbées. Ces

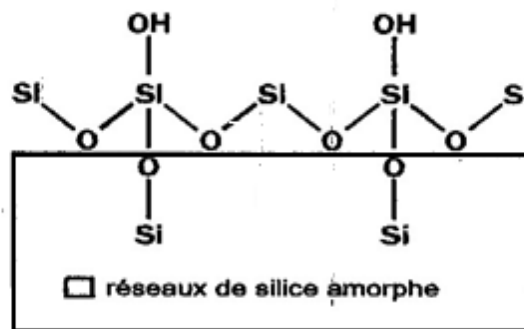
## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

groupes favorisent la formation de liaisons hydrogène et contribuent de manière significative aux mécanismes d'adsorption physique et chimique.

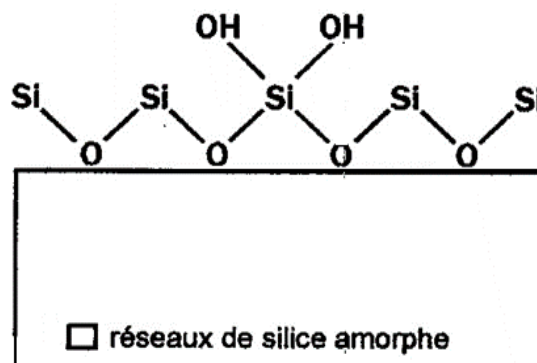
Les groupes silanols présents à la surface de la silice sont généralement classés en trois catégories [7].

- Dans le cas des silanols isolés, l'atome de silicium est lié à la structure par trois liaisons covalentes, tandis que la quatrième position est occupée par un groupe hydroxyle isolé, incapable d'interagir avec un autre groupe silanol adjacent.



**Figure I-3.** Structure des groupes silanols isolés

- Les groupes silanols géminaux se caractérisent par la présence de deux groupes hydroxyle attachés à un même atome de silicium, comme l'illustre la figure ci-dessous

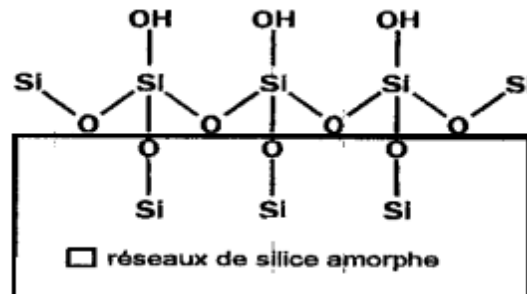


**Figure I-4.** Structure des groupes silanols géminaux

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

- Pour conclure, les groupements silanols vicinaux sont liés à deux atomes de silicium voisins, comme l'illustre la figure ci-dessous.



**Figure I-5.** Structure des groupes silanols vicinaux

Il est important de souligner que les groupes silanols jouent un rôle clé dans le caractère hydrophile de la surface de la silice, car ils peuvent former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Une forte concentration de ces groupes peut rendre la surface extrêmement hydrophile, tandis qu'une faible concentration produit l'effet inverse. Autrement dit sur une surface peu hydratée, les silanols isolés sont majoritaires. À mesure que l'hydratation augmente, le nombre de liaisons formées croît, réduisant ainsi la proportion de silanols libres [10].

### I.2.4.6. Propriétés physico-chimique de diatomite

La diatomite est une roche siliceuse composée principalement de silice amorphe, pouvant contenir de faibles quantités de silice cristalline, souvent sous forme de quartz. Lors de traitements thermiques comme la calcination, cette silice peut se transformer en forme cristalline. De plus la diatomite peut renfermer des traces de matière organique. Ses propriétés physiques et chimiques particulières lui confèrent des caractéristiques uniques [11].

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

**Tableau I-2** : Caractéristique de la diatomite pour différents pays [12].

Propriétés	Diatomite Brute (SIG Algérie)
couleur	Blanc
pH	9,7
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	70,35
Diamètre moyen (µm)	15,1
Perméabilité (cm /s)	0,02
Taux de cristallinité (%)	8,5
Densité	243

### I.2.4.7. Production

Avec une production annuelle d'environ 200 000 tonnes, la France se positionne comme le deuxième producteur mondial de diatomite, juste après les États-Unis. Cette exploitation est répartie sur deux principaux sites d'extraction et mobilise près d'une centaine de travailleurs. Les gisements de diatomite trouvent leur origine soit dans des environnements marins-liés à l'accumulation de diatomées dans des zones d'upwelling- soit dans des contextes continentaux, notamment lacustres ou volcaniques. Les gisements présentant un intérêt économique majeur datent principalement du Miocène. L'Algérie, de son côté, dispose également de ressources abondantes en ce matériau naturel [13].

### I.2.4.8. Application

En tant que produit semi-fini, les terres de diatomées sont utilisées comme agent de filtration. En les reconditionnant et en affinant leur granulométrie par sélection, elles sont utilisées comme charge pour peinture, support de catalyseur, support de chromatographie, abrasif doux (automobile, pâte dentifrice, savon...) et agent de filtration des liquides dans l'industrie des textiles, agroalimentaire, chimique, pharmaceutique... [5].

# CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

## I.2.4.9. Modification des diatomites

Il existe diverses approches permettant d'ajuster les propriétés de surface de la diatomite. Parmi les plus couramment utilisées figurent la modification par les oxydes, la fonctionnalisation chimique, le traitement avec des agents tensioactifs cationiques, ainsi que le traitement thermique. Ces techniques visent à améliorer la capacité d'adsorption de la diatomite et à renforcer son interaction avec les polluants.

Des études ont montré que la modification de la surface de la diatomite par certains composés, tels que les oxydes métalliques ou les substances organiques, améliore considérablement ses propriétés de surface ainsi que sa capacité d'adsorption. La diatomite modifiée par des oxydes de manganèse et de fer permet d'augmenter la surface spécifique. La charge négative, ce qui a renforcé son efficacité dans l'élimination de polluants comme les ions plomb( II ) [14].

Toutefois, cette méthode reste limitée en raison de son coût élevé. Par ailleurs, la diatomite a également été modifiée à l'aide de tensioactifs cationiques tels que le (HDTMA-Br) [15]. Montrant une capacité élevée d'adsorption des ions de plomb et de chrome sous différentes formes. Les meilleures performances ont été observées à des pH de 5; 4,5 et 2, avec des capacités d'adsorption respectives de 17,1 ; 22,8 et 24,3mg/g [16].

## I.3. ADSORPTION

### I.3.1. Généralités

La technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes [17]. Elle repose sur la capacité de certains matériaux à capter et retenir, à leur surface, des ions ou des molécules (gaz, métaux, composés organiques...) de manière plus ou moins réversible [18]. Dans ce chapitre, nous aborderons le processus d'adsorption, depuis son origine historique jusqu'à ses différentes formes, avant de présenter les modèles cinétiques et isothermes permettant de le modéliser.

### I.3.2. Définition de l'adsorption

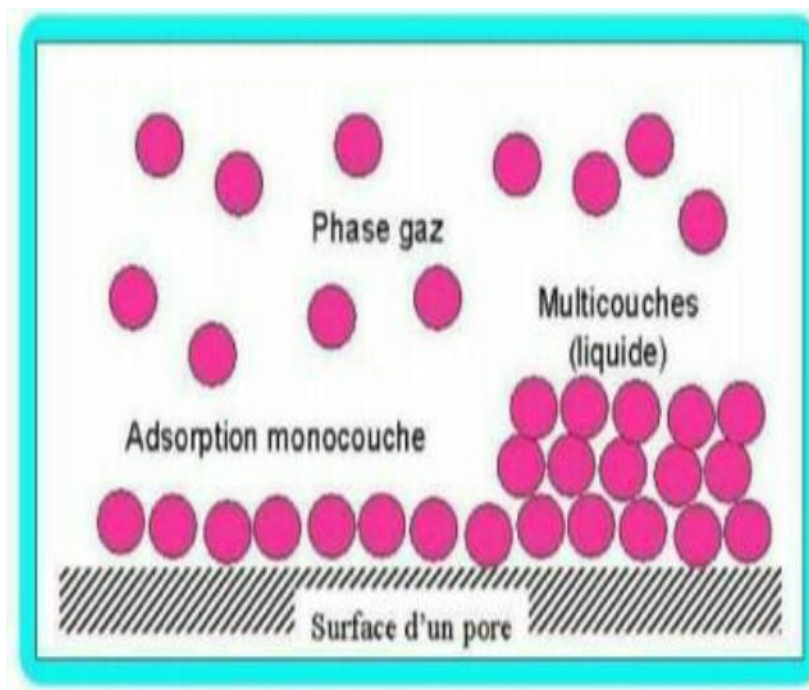
L'adsorption constitue un phénomène interfacial physico-chimique réversible, caractérisé par l'accumulation des molécules de soluté à l'interface entre une phase solide et une phase liquide ou gazeuse. Elle se définit comme le transfert d'une espèce chimique provenant d'un

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

milieu liquide ou gazeux vers une surface solide. Ce processus implique toujours des interactions attractives, plus ou moins intenses, entre les solutés et la surface adsorbant, avec des énergies variables selon la nature des forces en présence [19].

Cette méthode permet d'observer une diminution de la concentration des molécules dans la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier avec précision les mécanismes responsables. Bien que l'adsorption soit fortement suspectée d'être en jeu, d'autres phénomènes de rétention ne peuvent être totalement exclus. En tant que technique de traitement, l'adsorption est particulièrement efficace pour éliminer une large gamme de substances toxiques présentes dans l'environnement, et elle peut se produire par des mécanismes physiques ou chimiques [20].



**Figure I-6.** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [21].

### I.3.3. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : physique et chimique, en fonction de la nature des liaisons établies entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que de la quantité d'énergie libérée lors du processus.

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

**Tableau I-3.** Différences entre les adsorptions physique et chimique [22].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	<40 KJ/ mole	>100 KJ/mole
Température	Basse	Élevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche

### I.3.4. Processus d'adsorption

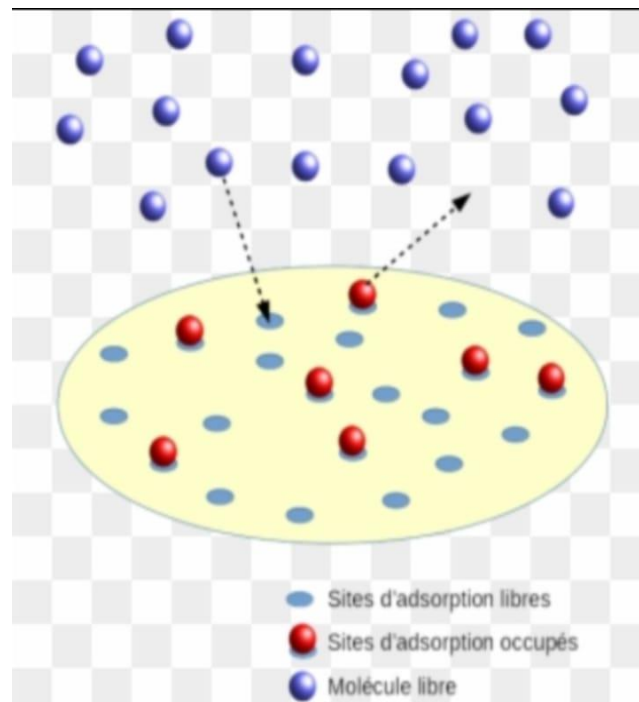
Le passage de l'adsorbat du milieu liquide vers le solide (adsorbant) s'effectue généralement en quatre phases, chacune influençant la vitesse globale de diffusion :

-Étape 1 (très rapide) : Migration de l'adsorbat depuis la phase liquide externe (eau libre) vers la zone adjacente à la surface de l'adsorbant (eau associée), ce qui correspond au transfert de masse externe, principalement régi par l'advection et la dispersion.

-Étape 2 (rapide) : Diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant les particules (diffusion extra-particulaire), permettant au soluté d'atteindre la surface des grains.

-Étape 3 (lente) : Migration de l'adsorbat à l'intérieur des particules (diffusion intra-particulaire), à travers la structure poreuse, depuis la surface externe vers les sites actifs internes.

-Étape 4 (très rapide) : Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs localisés à l'intérieur des pores développés de l'adsorbant, représentant l'étape proprement dite de l'adsorption.

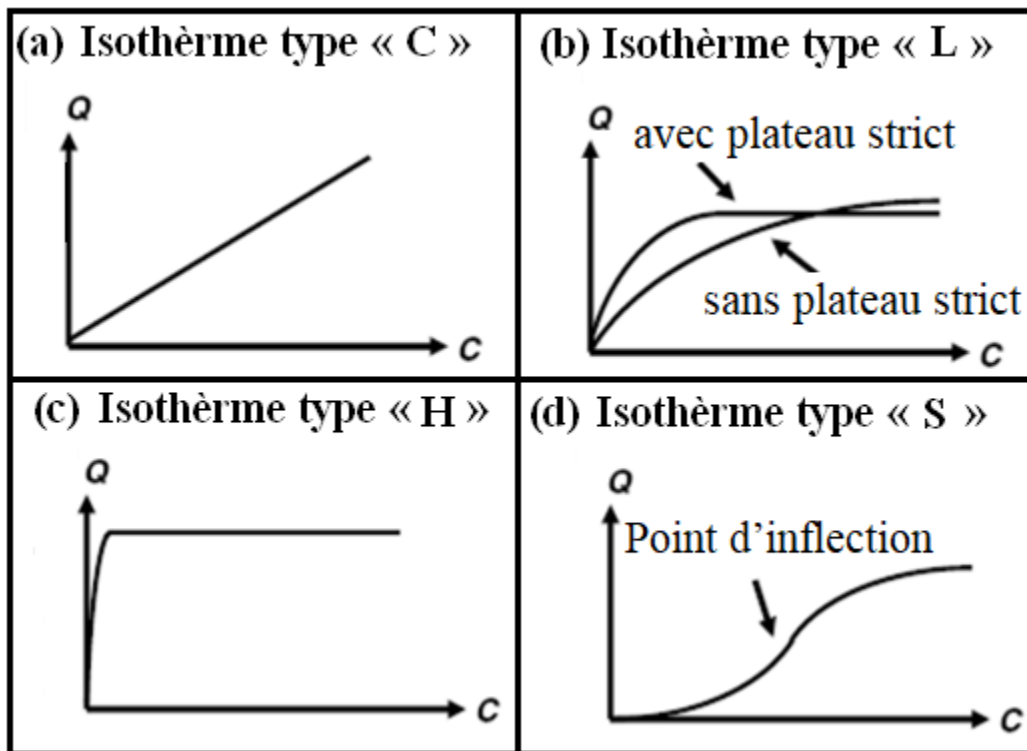


**Figure I-7.** Processus d'adsorption

### I.3.5. Classification des isothermes d'adsorption

L'adsorption est souvent représentée par une isotherme qui traduit la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté restante en solution, à l'équilibre. Giles et al [23]. Ont proposé une classification des isothermes, en plus liquide, basée sur leur forme et sur pente initiale (Figurel.8.). Ces auteurs distinguent :

- Forme H, dite de « haute affinité ».
- Forme L, dite de « Langmuir ».
- Forme C, dite de « partition constante ».
- Forme S, dite de « sigmoïdale ».



**Figure I-8.** Classes des isothermes d'après Giles et al [23].

Les isothermes de type « L » et « H » figurent parmi les profils les plus fréquemment rencontrés, en particulier lors de l'adsorption de substances organiques dissoutes dans l'eau sur des supports tels que le charbon actif, les argiles ou d'autres matériaux d'origine minérale. Le type « H » peut être considéré comme une variante spécifique du type « L », se manifestant lorsque le soluté présente une affinité marquée envers la surface solide. L'isotherme de type « S », quant à elle, se caractérise par un point d'inflexion, signe de la coexistence d'au moins deux processus d'adsorption : une affinité couche de soluté se fixe initialement, suivie d'une adsorption facilitée de couches supplémentaires. En ce qui concerne le modèle « C », il se traduit par une droite passant par l'origine, indiquant que le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $Q_e$ ) et la concentration résiduelle en solution ( $C_e$ ), appelé coefficient de distribution ( $k_d$ ), reste constant.

## I.4. LES COLORANTS

### I.4.1. Définition des colorants

Un colorant est une substance possédant une teinte, capable de se fixer sur un support et d'interagir avec l'environnement dans lequel elle est introduite, en le colorant par dissolution et dispersion. Cette aptitude résulte de la présence de groupements insaturés appelés chromophores, tels que C=O, C=S, C=N, N=N, -N=O, -NO<sub>2</sub>, ainsi que de groupements fonctionnels assurant leur fixation, connus sous le nom d'auxochromes, principalement -NR<sub>2</sub>, -OH, -SH, -SO<sub>3</sub>H et -COOH. Ces derniers intensifient l'effet des chromophores et favorisent l'apparition de la couleur. Les colorants sont employés dans de nombreux secteurs tels que les industries du textile, de la pharmacie, des polymères, ainsi que dans le domaine de la construction [24].

### I.4.2. Classification des colorants

Les principes de classification des colorants les plus fréquemment utilisés dans le domaine industriel reposent essentiellement sur deux critères : la structure chimique des colorants d'une part, et les procédés d'application sur divers types de substrats (tels que les textiles, le papier, le cuir ou encore les matières plastiques) d'autre part [25].

### I.4.3. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des composés fabriqués à partir de matières premières comme le benzène, obtenu par distillation de la houille. Leur production repose sur une série de réactions chimiques, consistant généralement à remplacer un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la molécule de base par des éléments ou des groupes fonctionnels spécifiques, permettant ainsi d'obtenir des intermédiaires utiles à la fabrication des colorants. Ces colorants sont aujourd'hui largement utilisés dans les industries textiles et de coloration en raison de plusieurs avantages : leur synthèse est relativement simple, leur production rapide, et ils offrent une large gamme de couleurs, bien plus variée que celle des colorants naturels.

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

## **I.4.4. Bleu méthylène**

### **I.4.4.1. Définition**

Le bleu de méthylène, découvert par CARO en 1876, est l'un des colorants les plus représentatifs de la famille des thiazines [26]. Il s'agit d'un colorant cationique doté d'une structure phénothiazinique, ce qui lui confère des propriétés redox remarquables, lui permettant de jouer le rôle d'indicateur d'oxydoréduction. Grâce à sa forte affinité pour les tissus, il est largement utilisé dans le domaine médical pour la mise en évidence de cellules anormales, en particulier au niveau du système digestif. Sa capacité à colorer les tissus facilite les diagnostics histologiques. Par ailleurs, au-delà de ses applications en coloration en coloration, le bleu de méthylène présente une activité antiseptique modérée et intervient comme antidote dans les cas d'intoxication à l'ammoniac ou aux nitrates. Il est disponible en pharmacie sous forme de cristaux stables ou de solution, et se distingue par une couleur bleu profond, variable selon son état d'oxydation.

### **I.4.4.2. Utilisation**

Le bleu de méthylène est l'un des colorants synthétiques les plus importants et se distingue par la diversité domaines. Il est largement utilisé en chimie, en médecine [27]. En odontologie ainsi que dans l'industrie des colorants. Il joue également un rôle essentiel dans le domaine du textile, notamment comme teinture pour les décorations. De plus, ce composé possède des propriétés antifongiques, ce qui le rend utile dans le domaine vétérinaire, en particulier dans l'élevage des poissons. Il est ainsi utilisé pour prévenir les maladies fongiques telles que l'ichtyophthiriose (maladie des points blancs) et pour protéger les poissons contre les variations de température susceptibles de favoriser l'apparition de ces infections.

### **I.4.4.3. Toxicité**

Les recherches toxicologiques menées sur le bleu de méthylène ont démontré, au fil du temps, que son utilisation chez l'homme présente une faible toxicité lorsqu'il est administré à des doses maîtrisées, inférieures ou égales à 7 mg/kg de masse corporelle. Cependant, des réactions indésirables peuvent survenir, notamment des douleurs thoraciques, des troubles respiratoires, de l'anxiété, des tremblements, une hypertension, et dans certains cas de surdosage, une coloration anormale de la peau. Bien que cette substance ne soit pas classée parmi les agents très toxiques, ses effets potentiellement nuisibles sur les écosystèmes

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

aquatiques et les organismes vivants justifient une attention particulière [28]. Une exposition aiguë peut provoquer, selon les voies d'exposition, des effets variés : des irritations cutanées et des lésions oculaires sévères en cas de contact externe, une respiration difficile et une accélération du rythme cardiaque par inhalation, ainsi que des troubles digestifs, des nausées, une transpiration excessive, des épisodes de confusion, une cyanose, voire une nécrose tissulaire en cas d'ingestion. La dose généralement utilisée dans les applications aqueuses se situe entre 0,15 et 0,2 mg/L, tandis que la concentration toxique pour les organismes aquatiques, notamment les poissons, est environ dix fois plus élevée, ce qui confère à ce composé un profil de risque relativement faible lors d'une manipulation conforme aux normes de sécurité. Toutefois, l'absorption de quantités importantes peut entraîner une irritation des voies respiratoires, bien que, dans des conditions de manipulation appropriées, le danger reste limité.

### **I.5. Conclusion**

Ce travail a permis de valoriser les propriétés fondamentales et les usages potentiels de la diatomite, tout en s'intéressant à la diversité des colorants et à leurs effets, ainsi qu'au rôle essentiel du processus d'adsorption. La diatomite, roche sédimentaire riche en silice, a été étudiée pour ses caractéristiques particulières et ses nombreuses applications. Par la suite, les colorants, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, sont été abordés en mettant en avant leur importance dans diverses industries et les problématiques environnementales qu'ils engendrent, notamment en matière de pollution hydrique. L'étude approfondie du mécanisme d'adsorption a permis de souligner son efficacité dans le traitement des eaux polluées par les substances colorantes. Les propriétés spécifiques de certains colorants, tel que le bleu de méthylène, ainsi que le choix des adsorbants adaptés, ont été examinés en vue d'identifier des approches plus écologiques et performantes. Cette analyse constitue ainsi un socle pertinent pour encourager des recherches ultérieures et favoriser le développement de solutions innovantes dans le domaine de la dépollution des eaux usées industrielles.

# CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Crepy M N. Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, hôpital Cochin, 2004.
- [2] Eslinger E. Peveard D. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. Clay minerals for petroleum geologists and engineers. Published online, 1988.
- [3] Gaombalet J. Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages Souterrains de stockage .Ecole polytechnique.30, 2004.
- [4] Errais E. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Doctoral dissertation strasbourg, 2011.
- [5] Honnert B. Vincent R. Production Et Utilisation Industrielle des Particules Nanostructurés, Inrs. 9, 209, 2007.
- [6] Benkaci D. Caractérisation et valorisation de la diatomite de Sig, Doctoral dissertation, Alger, Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
- [7] Djemai A. Etude de l'adsorption de colorants par la diatomite Algérienne. Mémoire d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 2022.
- [8] Rezig W. Hadjel M. Mineralogical Quantitative. Crystalline and Morphological Characterization of Siliceous Material from the Rocks Modified by Ferric Oxide and Oxyhydroxide.
- [9] Namor A, F, D. El Gamouz A. Frangie S. Martinez V. Valiente L. Webb O, A. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of Diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. Journal of Hazardous Materials, 14-31, 241, 2012.
- [10] Iler R, K. The chemistry of silica. Solubility, Polymerization. Colloid and Surface Properties, and Biochemistry, 866,1979.
- [11] Benzelmat L. Cherraka R.Hadjel M. et al. Characterization between crude diatomite and diatomite Treated chemically. Algerian Journal of Environmental Science and Technology,5-6, 2019.

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

[12] Meradi H. Atoui L. Bahloul L. et al. Characterization by Thermal Analysis of Natural Kieselguhr and Sand for Industrial Application. Energy Procedia.1282-1288, 2015.

[13] Meradi H. Contribution A La Caracterisation D'une Diatomite Naturelle, 9<sup>ème</sup> Congrès De Mécanique, FsSemlalia, Marrakech, 1998.

[14] 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.

[15] Baghrivhe 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.

[16] SaidiF. 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.

[17] « Adsorption », Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/basedocumentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimiquetiajb/archive-1/adsorption-j2730/>. Consulté le 20 avril 2022.

[18] BeCloud.com, Traitement de l'eau-Adsorption Mécanisme. <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-geniophysico-chimique-en-traitement-de-l-eau/adsorption/mecanisme-adsorption>. Consulté le 20 avril 2022.

[19] Koheil A. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'élimination des polluants organiques dans les solutions simples et binaires, Université de Mostaganem, 2016.

[20] bouziane N. Elimination 2-mercaptopbenzthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Université De Constantine, 2016.

[21] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.

[22] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Magistère, Skikda, 2007.

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

---

[23] Giles C, H. Mc Ewan T, H. Makhwa S, N. Smith D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Chem. Soc,3973–3993, 93, 1960.

[24] Crepy M, N.Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, hôpital Cochin, 2004.

[25] Bouasla C. Minéralisation des composés organiques par divers procédés d'oxydation avancés. Annaba, 2012.

[26] 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.

[27] Hamdi, Boualem. « Etude physico-chimique de la surface des diatomites. » Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologie Houari Boumedienne1998. Consulté le 16/05/2022.

[28] 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.

### 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:** Propriétés physico-chimiques et structure chimique de bleu de méthylène

Propriétés physico-chimiques	Valeur
Formule brut	$C_{16} H_{18} Cl N_3 S$
Nomenclature chimique	Chlorure de méthylthionium ou thiazine
Couleur	Bleu foncée
Masse molaire	319.85 g/mol
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Densité	D=0.98 g/ml à 25 °C
Solubilité à 20 °C	Dans l'eau 50 g/L et dans l'éthanol 10 g/L
$\lambda$ max	668 nm

### 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  $\text{pH} = 7,14$  et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est  $\pm 0,5$  K. L'équilibre est atteint au bout de 60 min. Par la suite, le mélange est séparé par centrifugation. La quantité de BM adsorbée est déterminée par spectrophotomètre Specord 210 Plus Analytik JenaUV-Vis.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, et du temps de contact et température. Le tableau II-2. 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)

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

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

---

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

1 / PH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	100	1	2,43 4,2 6,06 7,14 10,45 11,7	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	100	1	7,14	25
5				
10				
15				
20				
40				
60				
90				
120				
240				

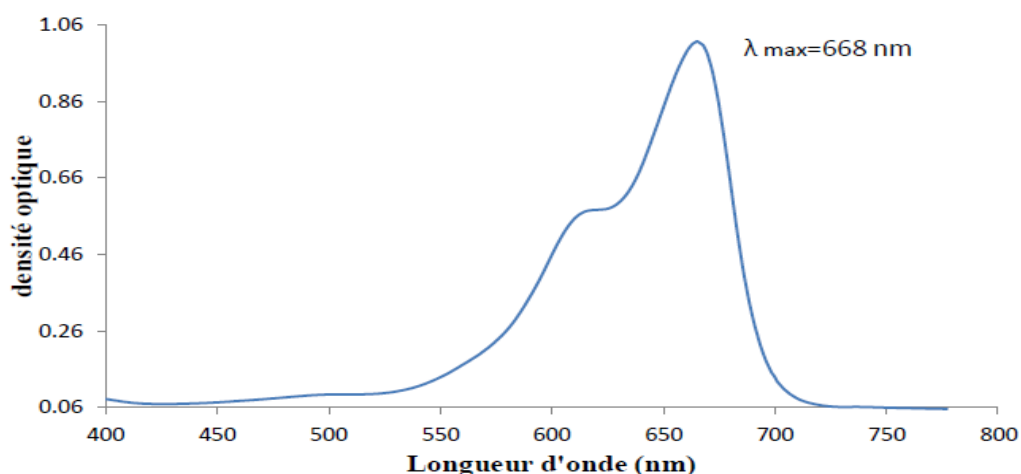
## Chapitre II : Adsorption de bleu de méthylène par diatomite

3 / isotherme				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
60	100	1	7,14	25
	150			
	200			
	250			
	300			
	400			
	450			
500				

les adsorbants sont :  
Diatomite brut DB  
Diatomite modifié DF

### 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 668 nm.



**Figure II-1.** Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

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

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande maximale centrée autour de 668 nm. Elle est due à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les échantillons ont été dosés à 668 nm, après adsorption de bleu de méthylène.

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

Le bleu de méthylène a été dosé à 668 nm. 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).

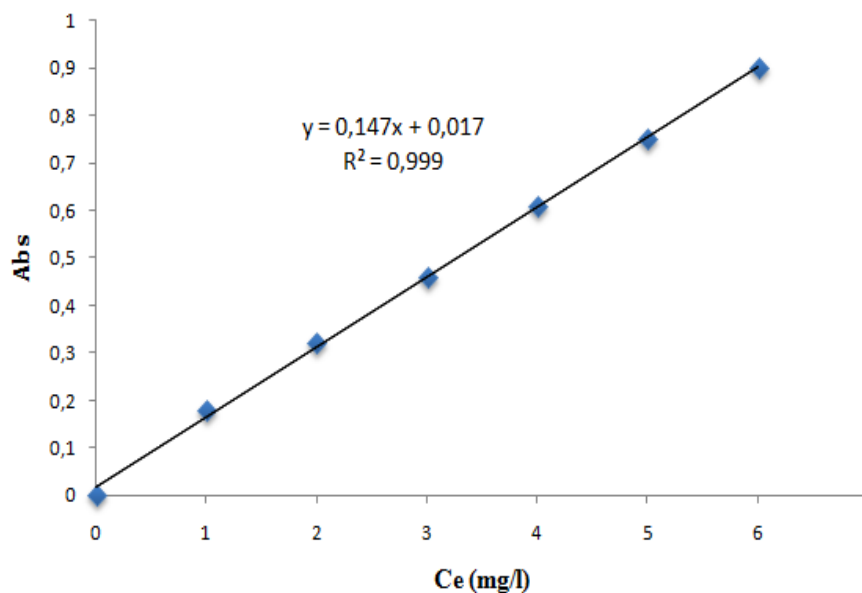


Figure II-2. Courbe d'étalonnage du BM établie à 668 nm.

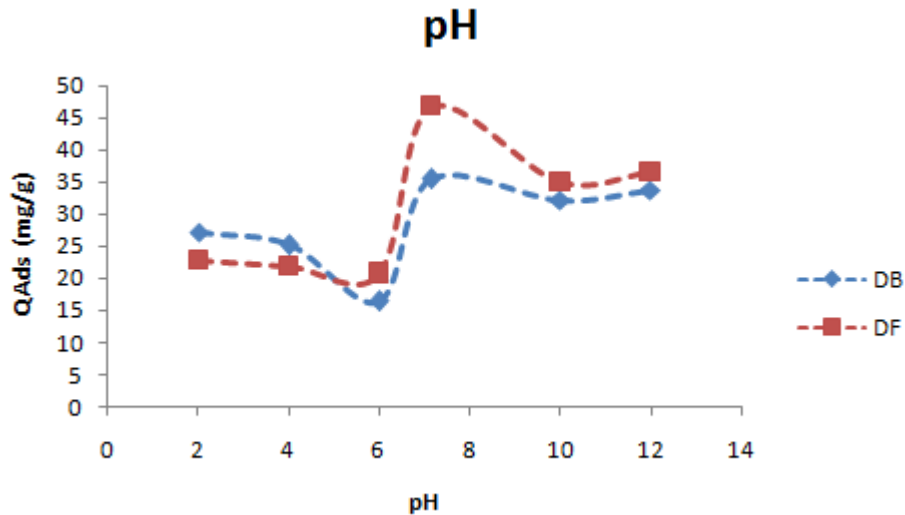
### II.3.EFFET DU PH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il permet le contrôle de ce processus et il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH: 2,43 ; 4,2 ; 6,06 ; 7,14 ; 10,45 et 11,7. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,02 g de diatomite à 20 ml de la solution du bleu méthylène de concentration 100 mg L<sup>-1</sup>.

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

Le résultat obtenu lors de ces essais, sont présentés sur la figure (II-3) met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée l'équilibre en fonction du pH de la solution.



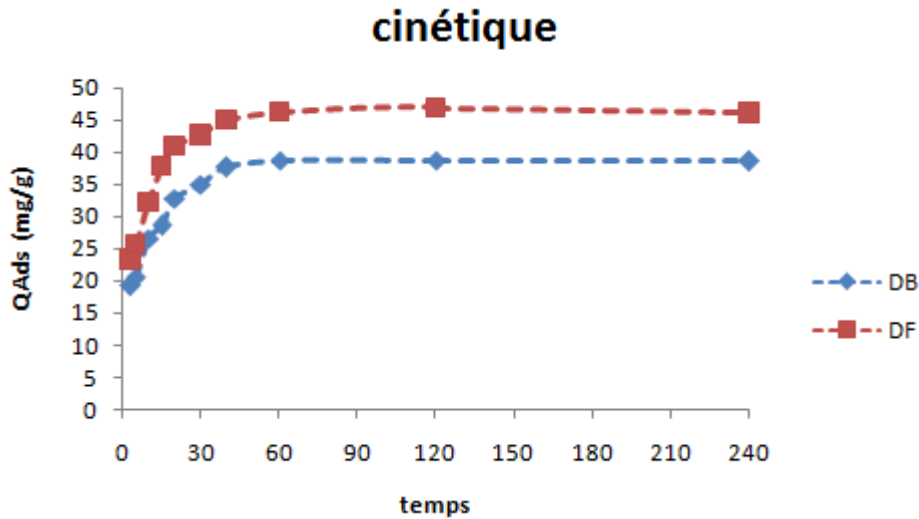
**Figure II-3.** Influence de pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par diatomite brute et diatomite modifiée.

On constate que le pH influence l'adsorption du bleu de méthylène pour la diatomite brute (DB) et la modifiée (DF). L'adsorption est faible en milieu acide (pH 2-4), puis augmente jusqu'à un maximum à pH 7,14, surtout pour DF. Au-delà, elle diminue, probablement à cause de la répulsion électrostatique. Ainsi, pH 7,14 est optimal, en particulier pour la diatomite modifiée qui montre une meilleure performance.

### II.4. 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'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [2].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la (Figure II-4).



**Figure II-4.** Evolution de la quantité adsorbée de BM par la diatomite modifiée et la diatomite brute à température 25°C 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 60 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative.

### II.4.1. 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)

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

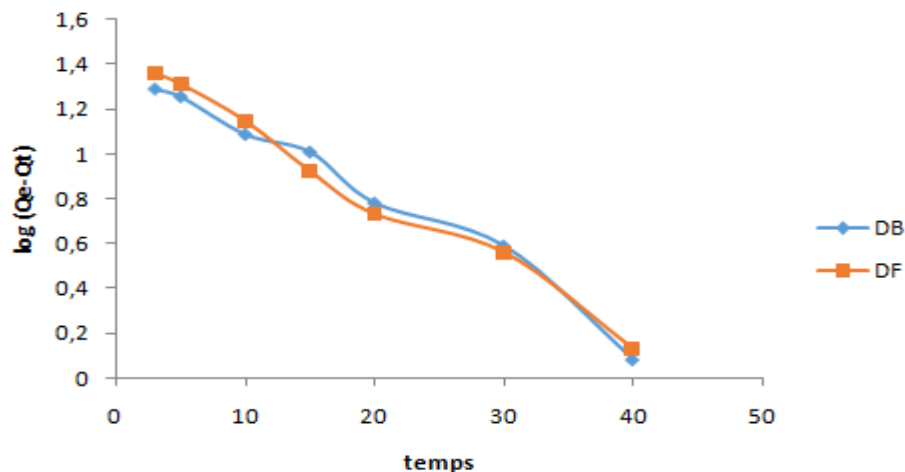
$K_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

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	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{e \text{ exp}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_{e \text{ cal}}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
DB	26,42	38,78	0,0713	0,977
DF	28,37	46,22	0,0736	0,987



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

Nous remarquons que le graphique représente la relation entre  $\log(Q_e - Q_t)$  et le temps, où les valeurs diminuent progressivement avec le temps, ce qui indique que le processus

d'adsorption tend vers l'état d'équilibre. Cette similitude entre les deux échantillons indique une proximité dans la vitesse d'adsorption et les conditions de réaction.

Bien que le modèle du premier ordre ait présenté des valeurs élevées du coefficient de corrélation  $R^2$ , ce qui indique une certaine concordance mathématique avec les données expérimentales, la grande différence entre la capacité d'adsorption expérimentale  $Q_{e,exp}$  et la capacité calculée  $Q_{e,cal}$  met en évidence la limitation de ce modèle à représenter fidèlement le comportement réel du processus d'adsorption.

Cette divergence notable affaiblit la précision et la fiabilité du modèle, ce qui confirme qu'il n'est pas adapté pour interpréter le mécanisme d'adsorption dans ce cas. Par conséquent, il est recommandé de recourir à des modèles cinétiques alternatifs plus précis.

### II.4.2. 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.4 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 ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

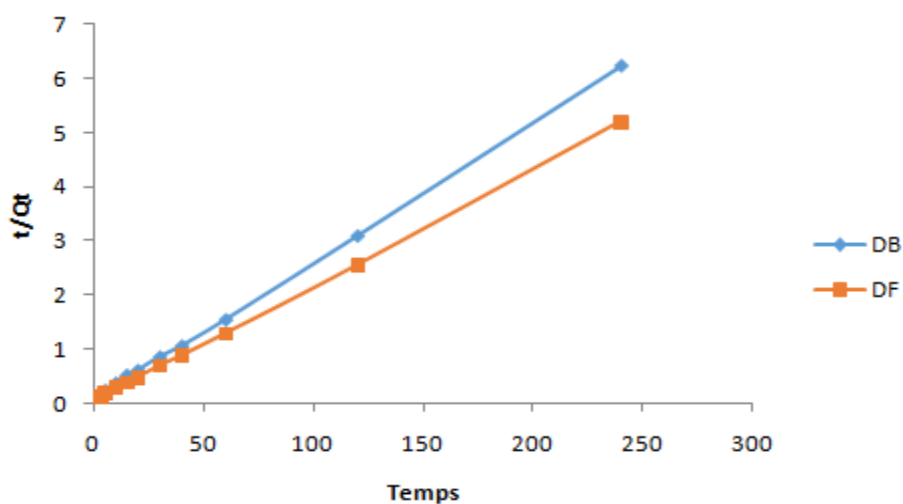
La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

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

$h$ ,  $Q_e$  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.

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	$Q_{exp}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$Q_{ecal}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$h$ ( $mg\ g^{-1}min^{-1}$ )	$K_2$ ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ )	$R^2$
<b>DB</b>	38,78	40,00	124,65	0,0828	0,999
<b>DF</b>	46,22	47,62	178,70	0,0836	0,999



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

L'analyse des données montre que le modèle du pseudo-second ordre s'ajuste parfaitement aux résultats expérimentaux pour les échantillons DB et DF, avec des coefficients de corrélation très élevés  $R^2=0,999$ . Les valeurs calculées de  $Q_e$  sont proches des valeurs expérimentales, ce qui confirme la validité du modèle. De plus, DF présente une vitesse initiale et une capacité d'adsorption plus élevées que DB, indiquant une meilleure performance. La similarité des constantes  $K_2$  suggère un mécanisme d'adsorption comparable entre les deux échantillons.

### II.4.3. 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 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 ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

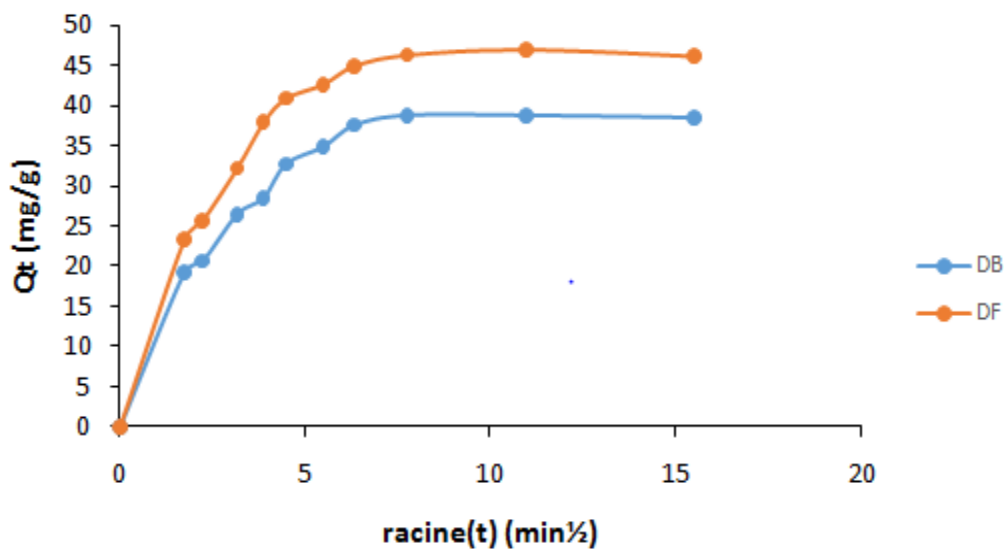
L'ordonnée à l'origine,  $l$ , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de  $l$  correspond à une couche limite épaisse.

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

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

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

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{eexp}$	$k_{id}$	$l$	$R^2$
	( $mg\ g^{-1}$ )	( $mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$ )	( $mg\ g^{-1}$ )	
DB	38,78	3,805	14,48	0,910
DF	46,22	4,390	19,70	0,889



**Figure II-7.** Evolution de la quantité adsorbé en fonction du racine de temps.

Les résultats du tableau II-5 montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire, bien qu'ayant des coefficients de corrélation acceptables ( $R^2 = 0,910$  pour DB et  $R^2 = 0,889$  pour DF), ne décrit pas totalement le mécanisme d'adsorption. Les valeurs élevées de  $K_{id}$  et le  $l$  indiquent que d'autres phénomènes, comme l'adsorption de surface ou la diffusion à travers la

couche limite, sont également impliqués. Ainsi, ce modèle seul est insuffisant et doit être combiné à d'autres pour mieux comprendre le processus.

### II.4.4. 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 :

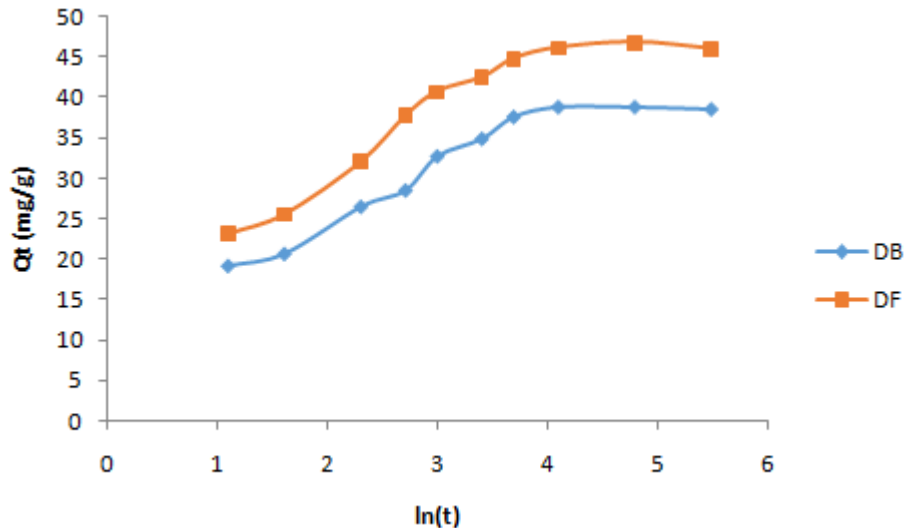
$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

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

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

**Tableau II-6:** Paramètres cinétiques d'ELOVICH.

Adsorbant	ELOVICH				
	$Q_{\text{exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_t$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>DB</b>	38,78	31,61	96,48	0,194	0,875
<b>DF</b>	46,22	38,64	193,97	0,169	0,854



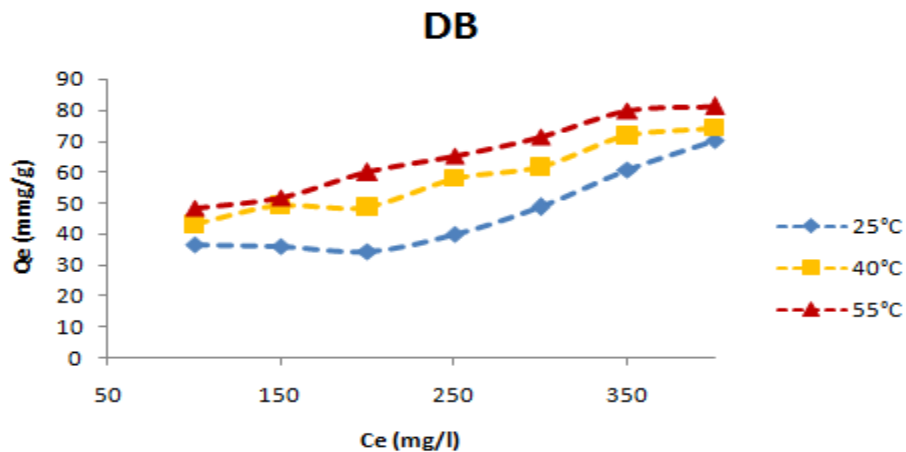
**Figure II-8.** Evolution de la quantité adsorbée en fonction de  $\ln(t)$ .

Les résultats du tableau II-6 montrent que le modèle d'Elovich ne correspond pas précisément, aux données expérimentales, avec des valeurs de  $R^2$  relativement faibles (0,875 pour DB et 0,854 pour DF) et un écart notable entre  $Q_{e,exp}$  et  $Q_t$ . Les valeurs élevées de  $\alpha$  indiquent une vitesse initiale d'adsorption importante, tandis que la faible valeur de  $\beta$  suggère une diminution de l'énergie d'adsorption ou fil du temps. Ainsi, ce modèle reste insuffisant à lui seul pour décrire le mécanisme d'adsorption plus précis sont recommandés.

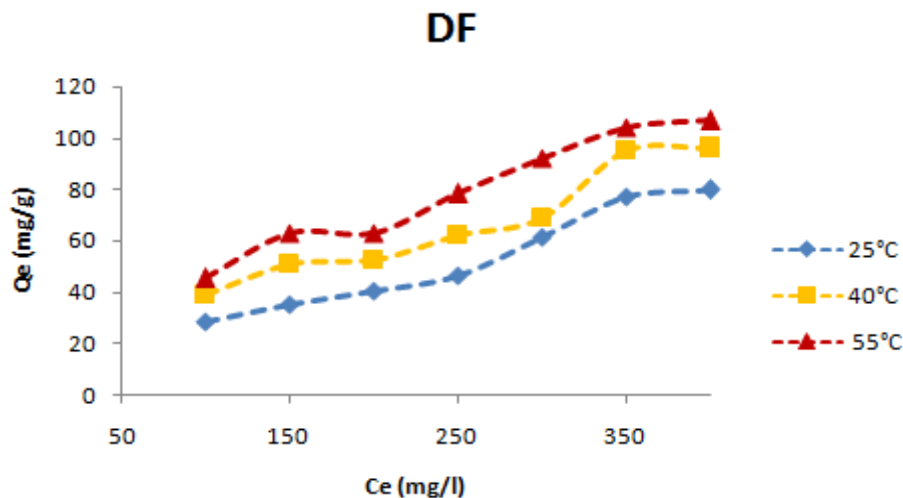
### II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de BM, à 25, 40 et 55 °C, par La diatomite modifiées, sont représentées sur la figures II.9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), en fonction de la quantité de BM restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 60 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.



**Figure II-9.** Isothermes d'adsorption de diatomite brute.

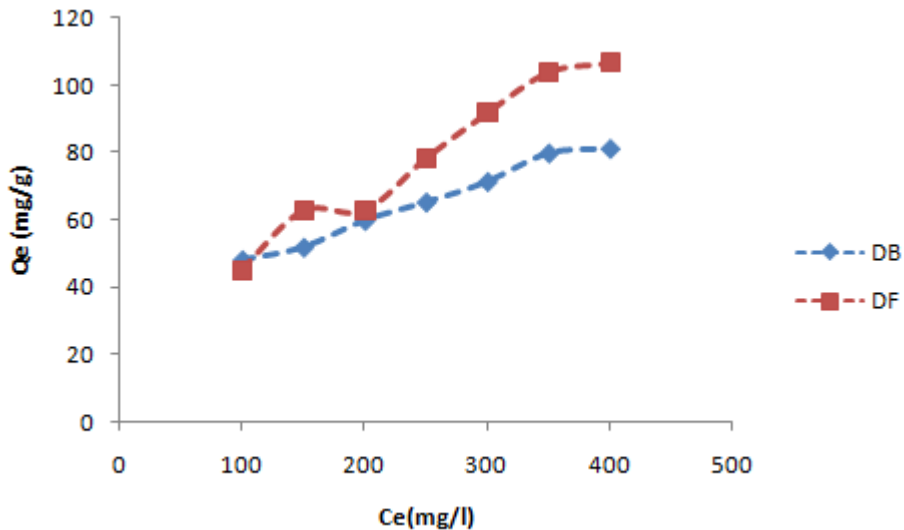


**Figure II-10.** Isothermes d'adsorption de diatomite modifiée.

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. Le modèle de Freundlich est un modèle empirique couramment utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il suppose que les sites d'adsorption présentent des énergies différentes et que l'adsorption n'est pas limitée à une seule couche (multicouche).

### II.6. 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-11.



**Figure II-11.** Adsorption des différentes diatomites a température 55 °C.

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

### II.7. 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.

### II.7.1. 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  $1/k_L q_{\max}$ .

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

---

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,  $RL$  défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [10] :

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

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

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination,  $R^2$ , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne,  $E_{rm}$ , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm} (\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (\text{II. 14})$$

Avec

$Q_{exp}$  : quantité adsorbée expérimentale;

$Q_{cal}$  : quantité adsorbée calculée;

$N_{exp}$  : nombre de données expérimentales.

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

Echantillon	T (°C)	Q <sub>e</sub> exp (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> cal (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erm (%)
DB	25	70,27	56,28	90,99	0,0034	0,661	15,5
	40	74,32	75,99	100,0	0,0067	0,962	9,01
	55	81,08	79,89	100,0	0,0085	0,981	5,04
DF	25	79,72	79,77	200,0	0,0014	0,824	5,46
	40	96,28	93,28	166,6	0,0028	0,789	9,61
	55	106,75	106,64	166,6	0,0040	0,969	4,43

Le résultat montre que la capacité d'adsorption  $Q_e$  augmente avec la température, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. L'échantillon DF a présenté une capacité d'adsorption plus élevée que l'échantillon DB en termes de  $Q_m$ . Bien que le coefficient de détermination  $R^2$  soit élevé, ce qui pourrait suggérer une bonne adéquation au modèle de Langmuir, l'écart important entre les valeurs expérimentales  $Q_{e,exp}$  et calculées  $Q_{e,cal}$  indique que le modèle ne représente pas fidèlement le système étudié. Cela montre que le modèle de Langmuir n'est pas adapté pour décrire ce processus d'adsorption.

### II.7.2. 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

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

qui est en contradiction avec les observations expérimentales. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation II-15 [09] :

$$q_e = k_F \times C_e^{1/n} \quad \text{(II.15)}$$

$k_F$  : 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-16 :

$$\text{Log } q_e = 1/n \text{ log } C_e + \text{log } K_F \quad \text{(II.16)}$$

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.

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

Echantillon	T (°C)	Q exp (mg g <sup>-1</sup> )	Q cal (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	Erm (%)
DB	25	70,27	58,56	4,89	2,48	0,677	12,99
	40	74,32	70,67	9,51	3,06	0,942	4,07
	55	81,08	80,90	10,94	3,08	0,960	3,04
DF	25	79,72	79,12	0,99	1,40	0,983	3,92
	40	96,28	90,51	3,11	1,81	0,933	7,21
	55	106,75	107,07	4,54	1,91	0,985	2,73

Il apparaît que la quantité d'adsorption augmente avec l'élévation de la température, ce qui indique que le processus est endothermique. Le modèle de Freundlich montre également une bonne concordance avec les données expérimentales (les valeurs de  $R^2$  étant supérieures à 0,9). L'échantillon DB présente une capacité d'adsorption plus élevée, tandis que l'échantillon DF montre de meilleures performances à des températures élevées. La diminution de la valeur de l'erreur moyenne (ERM) renforce la précision de ce modèle. De manière générale, l'augmentation de la température améliore clairement l'efficacité de l'adsorption.

### II.8. 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 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'tHoff:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.17})$$

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>)

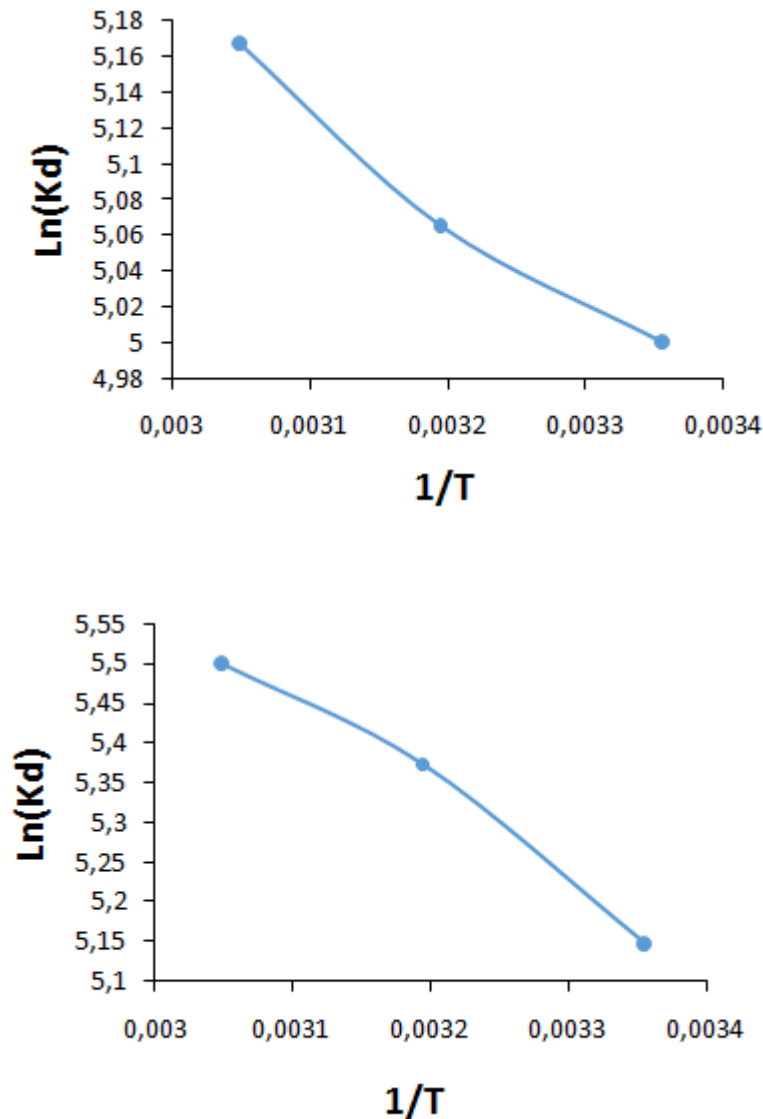
T: Température absolue (K)

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:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.18})$$

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II-12.



**Figure II-12.** 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.

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

**Tableau II-9:** paramètres thermodynamiques de l'adsorption du bleu méthylène sur la diatomite.

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole.K)	$\Delta G$ (J/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R <sup>2</sup>
DB	4,48	0,0565	-12,33	-13,22	-14,06	0,976
DF	9,56	0,0750	-12,78	-13,91	-15,03	0,982

Les résultats montrent que la valeur de  $\Delta H$  est positive pour les deux échantillons, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. De plus, la valeur positive de  $\Delta S$  reflète une augmentation du désordre à la surface de matériau pendant l'adsorption. La valeur de  $\Delta G$ , quant à elle, est négative à toutes les températures, ce qui confirme que l'adsorption est un processus spontané et que cette spontanéité s'accroît avec l'élévation de la température. Il est également à noter que l'échantillon DF présente des valeurs plus élevées de  $\Delta H$  et  $\Delta S$ , ce qui suggère un besoin énergétique plus marqué dans le système au cours de l'adsorption. Les valeurs élevées du coefficient de détermination R<sup>2</sup> indiquent une bonne concordance entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Par conséquent, on en déduit que l'adsorption dans les deux échantillons est un processus spontané et endothermique, et que l'élévation de la température améliore son efficacité, en particulier dans le cas de l'échantillon DF.

### II.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II-10 compare la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée par diatomite modifiée, DF, par rapport à d'autres adsorbants.

**Tableau II-10:** Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.

Adsorbants	Qm (mg g-1)	Référence
Zeolite/NaOH	1,1	[13]
Biochar à partir de déchets municipaux	33,3	[14]
kaolin	52,8	[15]
WO <sub>3</sub> NPs	57,8	[16]
Huile de coque de thé	85,7	[17]
Zr(IV)-MOF	91,0	[18]
Diatomite modifiée DF	103,5	Notre étude

Les résultats du tableau II-10 montrent que la modification des matériaux augmente la capacité d'adsorption. Les résultats de notre étude indiquent que le Diatomite modifié possède une capacité d'adsorption du bleu méthylène plus élevée par rapport à la majorité des matériaux mentionnés.

### II.10. Conclusion

L'étude menée sur l'adsorption du bleu de méthylène par la diatomite brute et modifiée, a permis de mieux comprendre les différents paramètres influençant ce processus. Il en ressort que la diatomite modifiée (DF) présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de la diatomite brute (DB), notamment grâce à une meilleure affinité pour le colorant et une surface plus active.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption est rapide, atteignant l'équilibre en 60 minutes, et qu'elle est favorisée à un pH neutre ( $\approx 7,14$ ) et à des températures élevées, confirmant la nature endothermique du processus. Parmi les modèles cinétiques étudiés, celui du pseudo-second ordre est le plus adapté, tandis que l'ajustement aux isothermes d'adsorption révèle une meilleure adéquation au modèle de Freundlich, suggérant une adsorption multicouche sur surface hétérogène.

Les paramètres thermodynamiques confirment le caractère spontané et endothermique du phénomène, et la comparaison avec d'autres adsorbants met en évidence l'efficacité remarquable de la diatomite modifiée, qui se place parmi les matériaux les plus performants pour l'élimination du bleu de méthylène.

Ces résultats ouvrent la voie à l'utilisation de la diatomite modifiée comme un adsorbant économique et efficace dans le traitement des eaux contaminées par des colorants industriels.

### 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 Abbes, Algérie, 2016.
- [2] Rasma L. 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 Vetenska psakad Handlingarl.* Vol.24, 1898.
- [4] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry.* 5, 34,1999.
- [5] Weber WJ, Morris JC. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division.* 2, 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.* 2, 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.* 3, 47, 1974.
- [8] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J Am Chem Soc.* 9, 40, 1918.
- [9] Freundlich HMF. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem.* 57, 385-471, 1906.
- [10] Lima EC, Hosseini-Bandegharai A. Moreno-Piraján J C. 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.* 273, 2019.

[11] 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.* 307, 112-949, 2020.

[12] 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.* 118, 197–209, 2016.

[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.

[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.*, 118, 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.*, 420, 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.*, 28, 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.*, 210, 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.*, 114, 1315–1324, 2018.

# *Conclusion générale*

## CONCLUSION GENERALE

---

L'étude menée sur l'adsorption du bleu de méthylène par la diatomite brute et modifiée a permis de mettre en lumière l'intérêt croissant porté à l'utilisation de matériaux naturels, abondants et peu coûteux, pour le traitement des eaux polluées par des colorants industriels. La partie bibliographique a d'abord permis de rappeler les propriétés physico-chimiques des argiles en général, et de la diatomite en particulier, en soulignant leur potentiel d'adsorption lié à leur structure poreuse, leur surface spécifique élevée, et la présence de groupes fonctionnels réactifs.

Les résultats expérimentaux ont démontré que la diatomite, notamment après modification, possède une capacité d'adsorption significative vis-à-vis du bleu de méthylène, un colorant cationique représentatif de la pollution organique dans les milieux aqueux. L'efficacité du processus est influencée par plusieurs paramètres, tels que le pH, le temps de contact, la température, et la concentration initiale du colorant. Les analyses cinétiques ont révélé que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux le comportement d'adsorption. Par ailleurs, l'étude des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich est le plus adapté pour décrire le processus, indiquant une adsorption multilayer sur des surfaces hétérogènes, ce qui reflète bien la nature de la diatomite modifiée.

L'étude thermodynamique a confirmé le caractère endothermique et spontané du processus, avec une efficacité accrue à température élevée. Comparée à d'autres adsorbants recensés dans la littérature, la diatomite modifiée se distingue par une capacité d'adsorption supérieure, justifiant son intérêt dans des applications industrielles de dépollution.

En conclusion, cette recherche met en évidence le potentiel de la diatomite comme adsorbant efficace, durable et économique dans le traitement des eaux colorées. Elle ouvre également des perspectives intéressantes pour des recherches futures portant sur la modification de surface, la régénération des adsorbants usés, ou encore l'extension du procédé à d'autres types de polluants organiques ou métalliques.