

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education And Scientific Research
University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Faculty of Sciences and Technology
Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2026

كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
رقم :..... / ج. م. ك. ع. ت. / 2026

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

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

THÈME

**Développement d'un adsorbant à base de diatomite modifiée
par polymères pour l'élimination du Rouge Congo**

Présenté par

- 1- ELKARBADJI Souhila
- 2- DAHMANE Wiam

Soutenu le 14/06/ 2026 devant le jury composé de :

Présidente :	BELARBI Ilhem	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice :	LARBI Nour El Houda	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	SALAA Fahima	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2025/2026

Remerciements

Nous adressons avant tout nos remerciements et notre profonde gratitude à Dieu, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la force, le courage et la patience nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à notre encadrant, ***Dr Salaa Fahima***, pour sa disponibilité, ses orientations précieuses, ses conseils avisés et son accompagnement tout au long de cette étude. Sa rigueur scientifique et son soutien constant ont été d'une grande importance dans la réalisation de ce projet.

Nous tenons également à remercier ***Dr Belarbi Ilhem***, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury, ainsi que ***Dr larbi Nour El Houda ***, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'intérêt accordé à notre recherche.

Nos remerciements s'adressent aussi à l'ensemble du personnel de l'Office National de l'Assainissement et de la station d'épuration de Mostaganem pour leur accueil chaleureux leur disponibilité et leur aide technique précieuse.

Nous adressons une reconnaissance particulière à ***Pr Belhakem***, chef du service du laboratoire SEA2M, pour son soutien, son accompagnement et ses encouragements durant notre stage.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce projet de fin d'étude

Dédicaces

Avec l'aide d'Allah, le Tout-Puissant et le Très Miséricordieux, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

À mon cher père **Boutarfa** et à ma tendre mère **Fouzia**, les êtres les plus précieux à mes yeux, pour leurs conseils, leur soutien moral et tous les sacrifices qu'ils ont consentis pour ma réussite. Je prie Allah de leur accorder une longue vie, une excellente santé et une prospérité durable.

À mes frère **Youcef, Mohamed, Habibe** à mes sœurs **Naziha, Hasnia, Rahma** et **Assia** et ma belle sœur **Houria** pour leur affection, leurs encouragements et leur présence constante.

À tous mes amis, et tout particulièrement à **Souhila** et **Hasna**, pour leur amitié sincère, leur soutien et les agréables moments partagés.

À toute ma famille, et plus particulièrement à ma chère tante **Nouria**, pour leur soutien et leurs prières.

À mes collègues de travail **M kacher, M Dait, M Bekhdidja, M Koeibiche** et **Mme Zouaoui** j'adresse mes plus sincères remerciements pour leur soutien, leur disponibilité et leur esprit de collaboration. Leur professionnalisme et leurs précieux conseils ont grandement contribué à l'enrichissement de cette expérience.

À tous mes enseignants qui m'ont accompagnée et guidée tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.

Dédicaces

Avec l'aide d'Allah, le Tout-Puissant et le Très Miséricordieux, j'ai pu achever ce modeste travail que je dédie :

À la mémoire de mon cher père **El Hadj**, qui nous a quitté mais dont l'amour, les valeurs et les souvenirs continuent d'éclairer mon chemin. Que Dieu lui accorde Sa miséricorde et l'accueille dans Son vaste paradis. Ce travail est un humble hommage à sa mémoire.

À ma chère mère **Ghoziel**, l'être le plus précieux à mes yeux, pour leurs conseils, leur soutien moral et tous les sacrifices qu'elle a consentis pour ma réussite. Je prie Allah de lui accorder une longue vie, une excellente santé et une prospérité durable

À mes frères **Samir** et **Bachir** à mes sœurs **Dalila**, **Karima** et **Nabiha** pour leur affection, leurs encouragements et leur présence constante.

À mes beaux-frères **Menouar** et **Abd El Kader** Pour leur soutien, leur considération et leur présence à mes côtés. Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de ma profonde gratitude et de mon respect.

À mes neveux **Wail**, **Ilyes** ; **Ahmed Wassim**, **Iyed** Vous êtes une source de joie, d'espoir et de bonheur. Que cette réussite soit pour vous un exemple de persévérance et de réussite. Je vous souhaite un avenir rempli de succès et de bonheur.

À tous mes amis, et tout particulièrement à **Wiam** et **Hasnae, Sarah** pour leur amitié sincère, leur soutien et les agréables moments partagés.

À toute ma famille, et plus particulièrement à ma chère tante **Yamna**, pour leur soutien et leurs prières.

À tous mes enseignants qui m'ont accompagnée et guidée tout au long de mon parcours scolaire et universitaire.

Souhila

المخلص

لإزالة صبغة الكونغو (DN) تتناول هذه الدراسة تطوير مادة ممتزة تعتمد على الدياتوميت الطبيعي المعدل ببوليمر الأحمر، وهي صبغة عضوية ملوثة توجد في المياه الصناعية المستعملة. ساهم تعديل الدياتوميت في تحسين خصائصه ، ودرجة (pH) الامتزازية وزيادة كفاءته في إزالة الصبغة. كما تمت دراسة تأثير عدة عوامل، مثل درجة الحموضة الحرارة، وزمن التلامس. أظهرت النتائج أن المادة المعدلة تمتلك قدرة امتزاز أعلى، وأن حالة التوازن تتحقق بعد 90 دقيقة. وبينت الدراسات الحركية أن العملية تتبع نموذجي الرتبة الثانية الكاذبة وإيلوفيتش، بينما توافق سلوك الامتزاز مع نموذج فروندليش. كما تبين أن عملية الامتزاز تلقائية وماصة للحرارة وتزداد فعاليتها بارتفاع درجة الحرارة. وأخيراً، أثبت الميثانول فعاليته كأفضل مادة لإزالة صبغة الكونغو الأحمر الممتزة.

الكلمات المفتاحية: الدياتوميت، الدياتوميت المعدل ببوليمر، الامتزاز، الكونغو الأحمر، مستويات الامتزاز البوليمرات.

Abstract

This study focuses on the development of a natural diatomite-based adsorbent modified with a polymer (DN) for the removal of Congo Red, an organic dye commonly found in industrial wastewater. The modification improved the adsorption properties and enhanced the dye removal efficiency. The effects of several parameters, including pH, temperature, and contact time, were investigated. The results showed that the modified material exhibited higher adsorption efficiency and that equilibrium was reached after 90 minutes. Kinetic studies indicated that the adsorption process followed the pseudo-second-order and Elovich models, while the adsorption isotherms were best described by the Freundlich model. Thermodynamic analysis revealed that the adsorption process was spontaneous and endothermic, becoming more favorable at higher temperatures. Finally, methanol proved to be the most effective eluent for the desorption of Congo Red.

Keywords: Diatomite, Polymer-modified diatomite (DN), Adsorption, Congo Red, Isotherms, Polymers.

résumé

Ce travail porte sur le développement d'un adsorbant à base de diatomite naturelle modifiée par un polymère (DN) pour l'élimination du Rouge Congo, un colorant organique présent dans les eaux usées industrielles. La modification de la diatomite a permis d'améliorer ses propriétés d'adsorption. L'influence de plusieurs paramètres, tels que le pH, la température et le temps de contact, a été étudiée. Les résultats montrent que le matériau modifié présente une meilleure efficacité d'adsorption et que l'équilibre est atteint après 90 minutes. Les études cinétiques indiquent que le processus suit les modèles du pseudo-second ordre et d'Elovich, tandis que les isothermes s'ajustent au modèle de Freundlich. L'adsorption est un processus spontané et endothermique, favorisé par l'augmentation de la température. Enfin, le méthanol s'est révélé être le meilleur éluant pour la désorption du Rouge Congo.

Mots-clés : Diatomite, Diatomite modifiée par polymère (DN), Adsorption, Rouge Congo, Isotherme, Polymères.

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1: Schéma du mécanisme d'adsorption du rouge Congo sur la diatomite.

Figure I.2 : Les différentes formes de la diatomite.

Figure I.3: Structure de la surface de la diatomite.

Figure I.4: Formation de la diatomite de la région de SIG.

Figure I.5: photo de silice.

Figure I.6 : Structure microscopique de la diatomite.

Figure I.7: la modification par tensioactif cationique sur la structure de la diatomite.

Figure I.8: modification avec traitement thermique.

Figure I.9: Diatomites modifiées avec polymère.

Figure .I10 : Structure moléculaire du Rouge Congo.

Figure .I11 : Rouge Congo.

Figure I.12 : Schématisation du phénomène d'adsorption.

Figure I.13 : Types d'adsorption.

Figure I.14 : Description du mécanisme d'adsorption.

Chapitre II :

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

Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du RC établie à 500 nm.

Figure II.3 : Influence de pH sur l'adsorption du rouge congo par diatomite brut et diatomite modifié.

Figure II.4 : Evolution de la quantité adsorbée de RC par la diatomite modifiée et la diatomite brute à température 25°C en fonction du temps.

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

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

Figure II.7 : Evolution de quantité adsorbé en fonction de racine de temps.

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

Figure II.9 : Isothermes d'adsorption de diatomite brute.

Figure II.10 : Isothermes d'adsorption de diatomite modifiée.

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

Figure II.12 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$.

Listes des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : Composition chimique (Pourcentage massique (%) en oxyde) et principales Caractéristiques de la diatomite de SIG.

Tableau .I2 : Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.

Tableau I. 3 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique.

Chapitre II :

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques et structure chimique de rouge congo.

Tableau II.2 : conditions opératoires considérées.

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

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

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

Tableau II.6 : Paramètres cinétiques d'ELOVICH.

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

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

Tableau II.9 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge congo sur la diatomite.

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

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : partie bibliographique

Introduction :.....	4
I.1. Généralité sur les diatomites	5
I.1.1. Définition :.....	5
I.1.2. Structure de la diatomite :.....	6
I.1.3. Formation de la diatomite de la région de SIG :.....	7
I.1.4. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie:.....	8
I.1.5. La silice	9
I.1.6. L'utilisation de la diatomite :	9
I.2. modification de la diatomite.....	10
I.2.1 Diatomites modifiées par des oxydes :.....	10
I.2.2 Fonctionnalisation chimique :.....	10
I.2.3 Diatomites modifiées avec des tensioactifs cationiques :.....	11
I.2.4 Traitement thermique :	12
I.2.5 Diatomites modifiées avec polymères :.....	13
I.3. Colorant rouge congo.....	14
I.3.1. Définition d'un colorant :.....	14
I.3.2. Définition de rouge congo	15
I.3.3 Les principaux de Rouge Congo.....	16
I.3.4 Dangers d'utilisation du rouge congo	18
I.4 Adsorption.....	18
I.4.1 Définition de l'adsorption.....	19
I.4.2 Types d'adsorption.....	19
I.4.2.1 Adsorption physique ou physisorption	20
I.4.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption	20
I.4.3 Description du mécanisme d'adsorption.....	21
I.4.4 Facteurs influençant l'adsorption.....	22
I.4.4.1 Masse de l'adsorbant	22
I.4.4.2 Concentration	22
I.4.4.3 Nature de l'adsorbant	22
I.4.4.4 Nature de l'adsorbat	22
I.4.4.5 pH de la solution	23
I.4.4.6 Température.....	23
Conclusion	23
Références bibliographiques	24

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par la diatomite

II.1.INTRODUCTION.....	28
II.2.1.Conditions opératoires	29
II.2.2.Choix de la longueur d'onde	31
II.2.3.Obtention de la courbe d'étalonnage	32
II.3.EFFET DU pH	32
II.4.CINETIQUE D' ADSORPTION	33
II.4.1.Modèle de pseudo-premier ordre.....	35
II.4.2.Modèle de pseudo-second ordre	36
II.4.4. Modèle d'ELOVICH	39
II.5. ISOTHERMES D' ADSORPTION	41
II.6.AFFINITE D' ADSORPTION	42
II.7.Description des isothermes	43
II.7.1.Modèle de Langmuir	43
II.7.2. Modèle deFreundlich	46
II.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	47
II.9.COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	49
II.10 DESORPTION DU ROUGE CONGO.....	50
II.7.1 Désorption de Rouge Congo par différents solvants	50
II.10.Conclusion	51
Références bibliographiques	53
Conclusion générale	56

Introduction générale

Introduction générale

Le développement industriel représente aujourd'hui un moteur essentiel de la croissance économique et du progrès technologique. Cependant, l'expansion rapide des activités industrielles s'accompagne d'une augmentation importante des rejets polluants dans l'environnement, notamment dans les eaux, l'air et les sols. Parmi les secteurs industriels les plus polluants figurent les industries textiles, pharmaceutiques, papetières, agroalimentaires et chimiques, qui génèrent des effluents contenant de nombreuses substances toxiques et difficilement biodégradables.

Les colorants industriels constituent l'une des principales sources de pollution des eaux. Ces composés organiques sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels afin de donner de la couleur aux produits fabriqués. Une grande partie des colorants utilisés au cours des procédés industriels est rejetée dans les eaux usées sans traitement adéquat. La présence de ces substances dans les milieux aquatiques provoque plusieurs problèmes environnementaux, tels que la diminution de la pénétration de la lumière, la réduction de l'activité photosynthétique des organismes aquatiques ainsi que des effets toxiques, mutagènes et cancérogènes sur les êtres vivants.

Face à cette problématique environnementale, plusieurs méthodes de traitement des eaux usées ont été développées, parmi lesquelles la coagulation-floculation, l'oxydation chimique, les procédés membranaires et les traitements biologiques. Toutefois, certaines de ces techniques présentent des limites liées à leur coût élevé, leur faible efficacité ou la production de sous-produits secondaires.

Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une technique de traitement particulièrement intéressante grâce à sa simplicité, son efficacité et son faible coût. Cette méthode repose sur la fixation des molécules polluantes à la surface d'un matériau adsorbant. Le rouge Congo est un colorant largement utilisé dans plusieurs industries et constitue une source importante de pollution des eaux en raison de sa toxicité et de sa stabilité chimique. Son élimination des milieux aqueux représente donc un enjeu environnemental important.

Ainsi, de nombreuses recherches sont actuellement orientées vers l'utilisation de biomatériaux, de déchets agricoles et de matériaux naturels pour l'élimination des colorants présents dans les eaux usées industrielles. L'objectif est de proposer des solutions écologiques et durables capables de réduire la pollution environnementale tout en valorisant les ressources disponibles.

Le mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique portant sur : l'adsorption, les adsorbants naturels, la diatomite ainsi que quelques généralités sur les colorants, en particulier le rouge Congo (RC). Le deuxième chapitre est dédié à l'étude de l'adsorption du rouge Congo (RC) par la diatomite, en monosoluté, à partir de solutions aqueuses. Différents paramètres influençant le processus d'adsorption ont été étudiés, tels que le pH, le rapport solide/solution, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température. Le travail réalisé a été complété par une étude cinétique, thermodynamique ainsi qu'une modélisation des isothermes d'adsorption. Par la suite, afin d'évaluer la possibilité de réutilisation de la diatomite, des essais de désorption suivis d'une régénération ont été effectués à l'aide de différents éluants. Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale résumant

Chapitre I

Introduction

La pollution des eaux par les colorants synthétiques représente un problème environnemental important en raison de leur toxicité et de leur faible biodégradabilité. Parmi ces polluants, le rouge Congo est un colorant azoïque largement utilisé dans les industries textiles, papetières et en laboratoire. Sa présence dans les eaux usées pose un risque pour l'environnement en raison de sa stabilité chimique, de sa résistance à la dégradation et de ses effets nocifs sur les organismes vivants [1].

Parmi les méthodes utilisées pour éliminer ce type de polluant, l'adsorption est l'une des plus efficaces grâce à sa simplicité, son faible coût et son bon rendement. Cette technique repose sur la fixation des molécules du polluant à la surface d'un matériau adsorbant [2].

Dans ce cadre, la diatomite apparaît comme un adsorbant naturel prometteur. C'est une roche siliceuse poreuse, riche en silice, légère, abondante et peu coûteuse. Grâce à sa structure poreuse et sa surface développée, elle présente de bonnes capacités d'adsorption pour l'élimination des colorants [3].

L'adsorption du rouge Congo sur la diatomite constitue ainsi une méthode intéressante pour le traitement des eaux usées contaminées, permettant de réduire efficacement la pollution tout en valorisant un matériau naturel accessible [4].

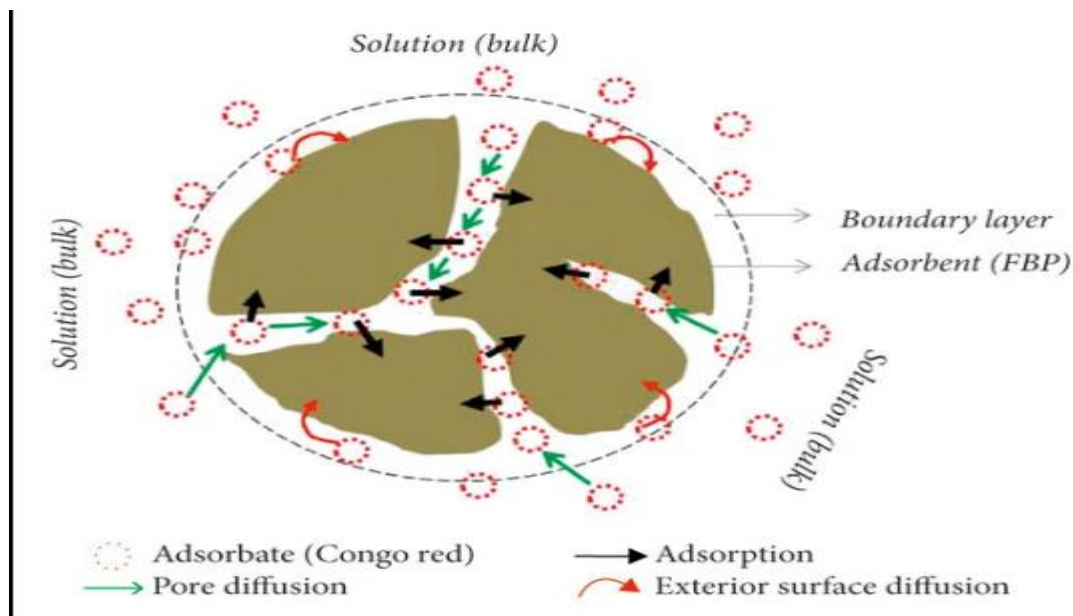


Figure I.1 : Schéma du mécanisme d'adsorption du rouge Congo sur la diatomite.

I.1. Généralité sur les diatomites

I.1.1. Définition

La diatomite est une roche, sédimentaire siliceuse. Les diatomites sont des roches légères à pores fins constituées principalement de squelettes opalins extrêmement petits d'algues diatomées. Les diatomites sont blanches, jaunâtres, gris jaunâtre, gris clair, et parfois gris foncé et gris brunâtre. Les diatomées sont des microorganismes unicellulaires, eucaryotes. Elles sont pigmentées et photosynthétiques, bien que certaines d'entre elles puissent vivre de façon hétérotrophe dans l'obscurité si elles reçoivent une source appropriée de carbone organique [5].

Les caractéristiques de la diatomite comme une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques qui font que la diatomite convient à un large éventail d'applications industrielles. Ces propriétés rendent ces matériaux chimiquement très actifs et permettent de les utiliser comme adsorbants, catalyseurs, matériaux filtrants et calorifuges, supports de catalyseurs et de charges. La croissance des diatomées dépend de nombreux facteurs environnementaux, tels que la disponibilité du silicium dissous, la disponibilité du phosphore et de l'azote, le pH, la salinité et la lumière. La diatomite est mécaniquement assez compacte et a une résistance élevée à la chaleur. Ces matériaux sont généralement des adsorbants à plusieurs types de porosité dont la surface spécifique peut varier de 1 à plusieurs dizaines de m²/g. De plus, ils se caractérisent par une porosité de l'ordre de 70% et ils ont une grande ouverture d'environ 1 μm [6].

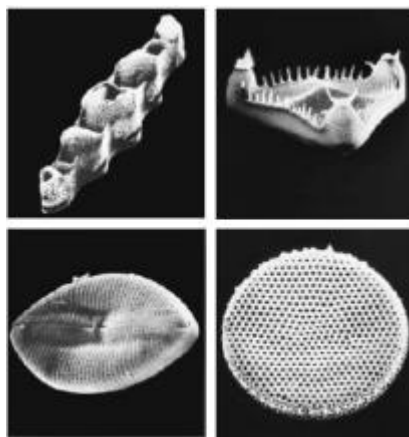


Figure I.2: Les différentes formes de la diatomite.

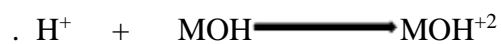
I.1.2. Structure de la diatomite

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 [7].

La diatomite présente une structure physique complexe, finement divisée du fait de la juxtaposition des frustules de diatomées qui sont de très petite dimension (10 à 150 μm le plus souvent) et de forme variée et irrégulière cette structure varie en fonction des espèces et des types de diatomées. La terre de diatomées est constituée principalement de silice présente soit sous la forme d'un pont siloxane Si-O-Si compris dans la structure squelettique de la terre de diatomées, soit sous forme de groupes de silanol Si-OH situés à la surface du matériau

- La surface de silice contenant les groupes silanol est répartie dans la matrice de silice
- Le groupe de silanol est un groupe très actif, qui peut réagir avec beaucoup de composés organiques polaires et divers groupes fonctionnels.

En milieu acide c à d a PH acide la diatomite se caractérise par une capacité d'échange anionique une charge positive (capte de proton) se développe :



En milieu basique à un pH élevé, la surface de la diatomite devient anionique à cause des hydroxydes extérieurs perdent leur proton [8].



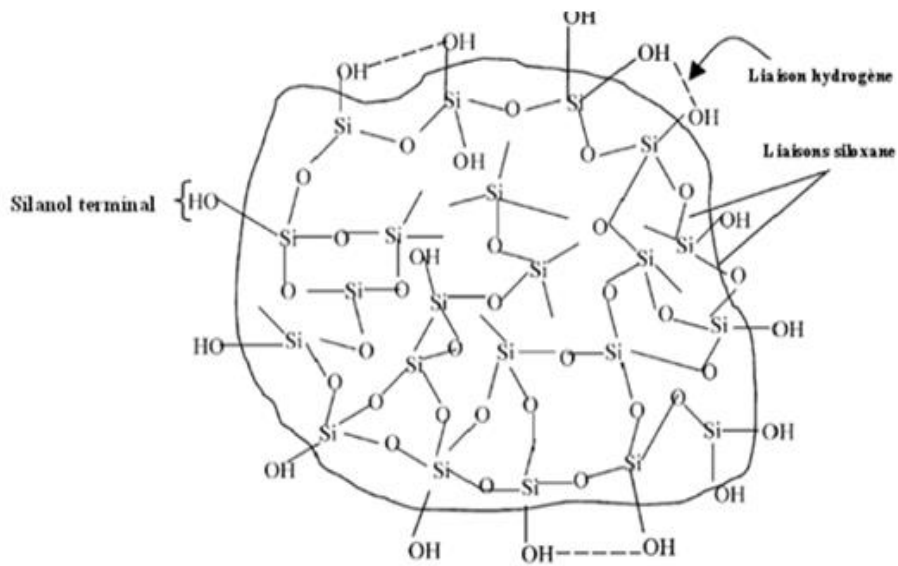


Figure I.3: Structure de la surface de la diatomite.

I.1.3. Formation de la diatomite de la région de SIG

La formation diatomique de la région de SIG a été subdivisée en tris lithologiques caractérisées par différents types d'alternances sédimentaires. Les composantes lithologiques majeures sont les diatomites, les marnes et les calcaires. Elle comporte une fraction terrigène (argile, quartz, feldspaths) et une fraction carbonatée (calcite, dolomite) toujours importantes qui peut atteindre parfois 80% de la totalité du sédiment [9]. Les diatomites présentent une organisation cyclique. D'une manière générale, d'alternances régulières de marnes et de diatomites qui s'enrichissent dans la partie supérieure de la formation en niveaux calcaires argileux.

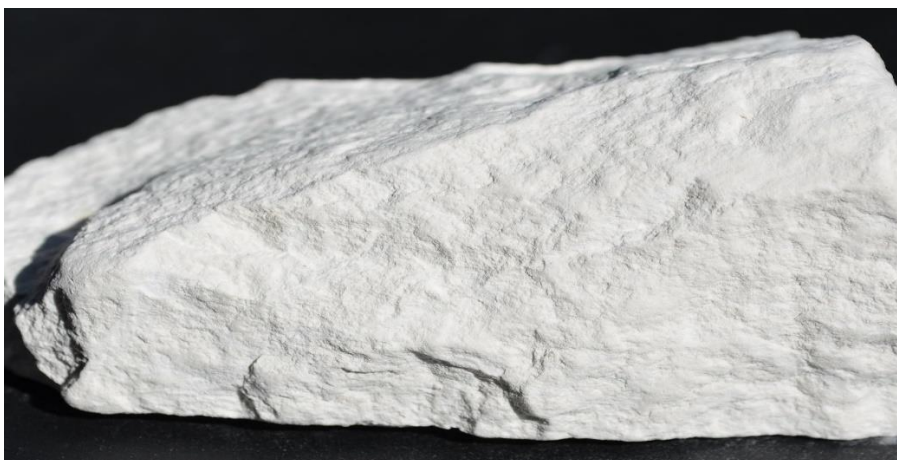


Figure I.4: Formation de la diatomite de la région de SIG

Chapitre I : partie bibliographique

I.1.4. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie

L'Algérie possède plusieurs gisements de diatomite, notamment dans le nord-ouest dupays. Les plus importants de ces gisements sont: Tahalait près de Sig, de Ouillis près deMostaganem, Chlef, Mohammadia, Ain Larabaa, Hammam Bouhadjar [6].Dans ces gisements, l'épaisseur des couches varie entre 20 et 50m.

Tableau I.1: Composition chimique (Pourcentage massique (%) en oxyde) et principales

Caractéristiques de la diatomite de SIG [10].

SiO₂	65 à 75%
CaO	8,3 à 19%
MgO	0,3 à 1,6%
Fe₂O₃	0,5 à 1,7%
Na₂O	0,6 à 1,2%
Al₂O	1,8 à 5 %
K₂O	0,4 à 5%
TiO₂	0,03 à 0,45 %
PH	7.9
Densité	0,300 à 0,360
Diamètre des pores (A°)	200 à 2000
Porosité totale (VP/VT*100)	72-80 %
Masse volumique (diatomite pure)	200-350 kg/m³

I.1.5. La silice

La silice SiO_2 utilisé actuellement provient de deux sources principales : la silice naturelle et la silice synthétique. La première est issue de l'extraction de gisement de roche particulière la diatomite ; la seconde est élaboré à partir de matières premières diverses : SiCl_4 , SiO_2 , silicates de sodium. Une troisième source est constituée par les fumées de silice qui sont un sous produit issu de l'industrie de fabrication des Ferro-silicium et du silicium.

De par son caractère amorphe, la silice naturelle, constituée de terre de diatomée de composition de 98-99% de silicium, tableau I.6, est considérée comme faiblement toxique. Elle peut cependant contenir des impuretés, de l'ordre de quelques %, qui présentent un caractère cristallin marqué telle que cristobalite ou quartz [11] .



Figure I.5: photo de silice

I.1.6. L'utilisation de la diatomite

Grâce à ses propriétés physiques et chimiques uniques, la diatomite a suscité l'intérêt des chercheurs et a trouvé des applications dans divers domaines. Les premières utilisations de la diatomite remontent à Alfred Nobel, qui l'a utilisée pour fabriquer de la dynamite, et à Wilhelm Berkefeld, qui a développé des bougies filtrantes. De nos jours, l'utilisation de la diatomite continue de se développer de manière intensive. Elle est largement utilisée dans l'industrie alimentaire comme agent de filtration pour les liquides, tels que l'eau, les jus, le vin et l'huile. De plus, la diatomite est utilisée comme charge dans les peintures et les plastiques. Elle présente également une excellente capacité d'adsorption, ce qui en fait un matériau précieux dans ce domaine [12].

Elles sont également utilisées comme supports de catalyseurs dans l'industrie chimique et comme charges dans les bétons d'isolation thermique dans le secteur de la construction.

Enfin, les diatomées sont utilisées comme matière première dans la production de verre liquide. Les diatomées sont utilisées pour purifier les eaux potables et industrielles, ainsi que pour l'élimination des substances radioactives.

I.2.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, le traitement thermique [13] et diatomites modifiées avec polymères.

I.2.1. 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). L'adsorbant modifié (Mn-diatomite) a montré une plus grande tendance à adsorber les ions plomb (II) de la solution à pH 4. 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. Al-Ghouti et al. ont validé l'utilisation de la diatomite modifiée avec des oxydes de manganèse dans l'adsorption des ions plomb (II), cadmium (II) et zinc (II). 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 [14].

I.2.2. Fonctionnalisation chimique

En fonctionnalisant chimiquement les parois des pores des frustules de diatomite, l'hydrophobicité/hydrophilie ou la polarité pourrait être modifiée, apportant par exemple une augmentation de la sélectivité. Ces nouvelles structures pourraient élargir considérablement la gamme des applications industrielles de la diatomite. Fowler et al. ont étudié une diatomite fonctionnalisée par des précurseurs d'organotrialkoxysilane (3-mercaptopropyl triméthoxysilane et vinyl triéthoxysilane) pour l'adsorption de l'ion mercure (II) [15]. Ils ont constaté que la capacité du matériau dépendait du pH : 45 $\mu\text{mol/g}$ à pH 2 et 67 $\mu\text{mol/g}$ à pH 4. Ceci a été expliqué en termes de spéciation différente du mercure qui se trouve principalement en solution sous forme Hg^{2+} à pH 2 et sous forme précipitée $\text{Hg}(\text{OH})_2$ à pH 4. Cependant, ce processus de modification reste onéreux, d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives.

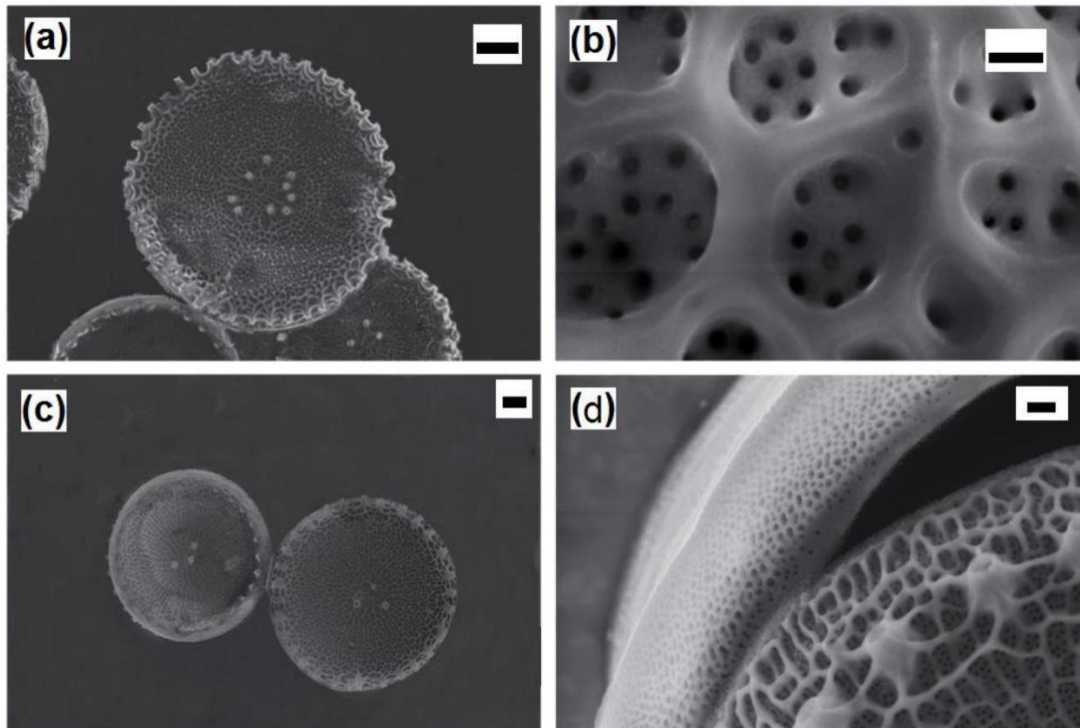


Figure I.6 : Structure microscopique de la diatomite [27].

I.2.3. Diatomites modifiées avec des tensioactifs cationiques

Le principe de cette méthode est similaire à celle appliquée aux bentonites (section I6.3.3). 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). 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. Les valeurs de l'énergie d'adsorption obtenues par les isothermes Dubinin-Radushkevich pour la diatomite modifiée indiquent que l'échange d'ions (physisorption) est le mécanisme privilégié [16].

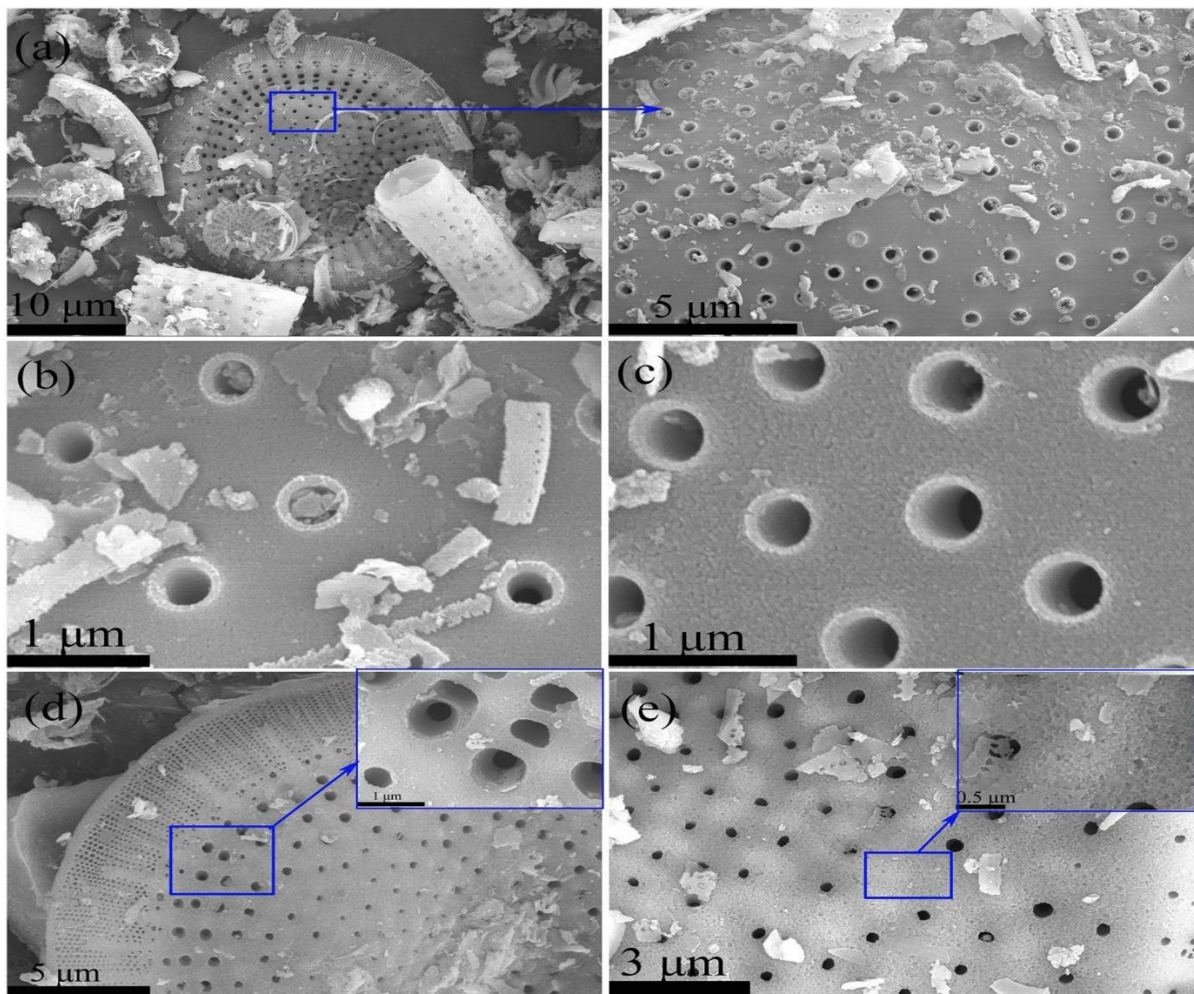


Figure I.7: la modification par tensioactif cationique sur la structure de la diatomite [28].

I.2.4. Traitement thermique

Le principe de cette méthode est similaire à celui expliqué dans la section I-6-3.5. Dans le cas de la diatomite, le traitement thermique entraîne la fusion partielle des frustules et augmente la taille des particules. Yusan et al. ont étudié l'adsorption du thorium (IV) à l'aide de diatomite calcinée à 870 °C [17]. Les résultats montrent que l'adsorption maximale était de 121,22 mg/g à pH 4. Par ailleurs, ils ont mis en évidence par infrarouge que les groupements Si-OH présents à la surface de la diatomite sont impliqués dans l'adsorption du thorium (IV). 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,

Chapitre I : partie bibliographique

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. Dans la partie suivante, le principe et les principales applications des polymères à empreintes ioniques seront présentés.

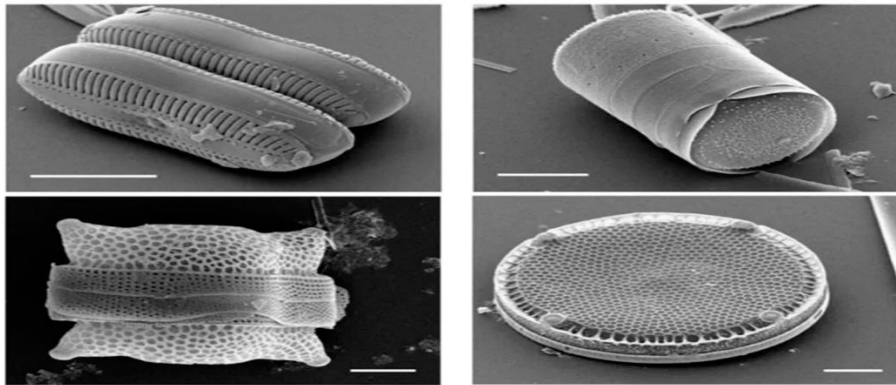


Figure I.8: modification avec traitement thermique [29].

I.2.5. Diatomites modifiées avec polymères

La modification de la diatomite avec des polymères est une méthode très utilisée pour améliorer ses propriétés, surtout en adsorption (traitement de l'eau, élimination des colorants comme le bleu de méthylène ou le rouge Congo). En effet, la diatomite brute présente une structure poreuse et une surface spécifique élevée, mais elle possède un nombre limité de sites actifs, ce qui réduit son efficacité dans certains cas. L'incorporation de polymères permet d'introduire des groupements fonctionnels tels que les fonctions amines ou carboxyliques, capables d'interagir fortement avec les molécules polluantes par des mécanismes d'attraction électrostatique, de liaison hydrogène ou d'échange d'ions. De plus, cette modification améliore la stabilité du matériau et sa sélectivité vis-à-vis de certains contaminants. Les méthodes les plus courantes incluent l'imprégnation, le greffage chimique et la polymérisation in situ, conduisant à des matériaux hybrides plus performants. Ainsi, la diatomite modifiée par des polymères apparaît comme un adsorbant efficace et prometteur pour les applications environnementales, notamment dans le traitement des eaux usées.

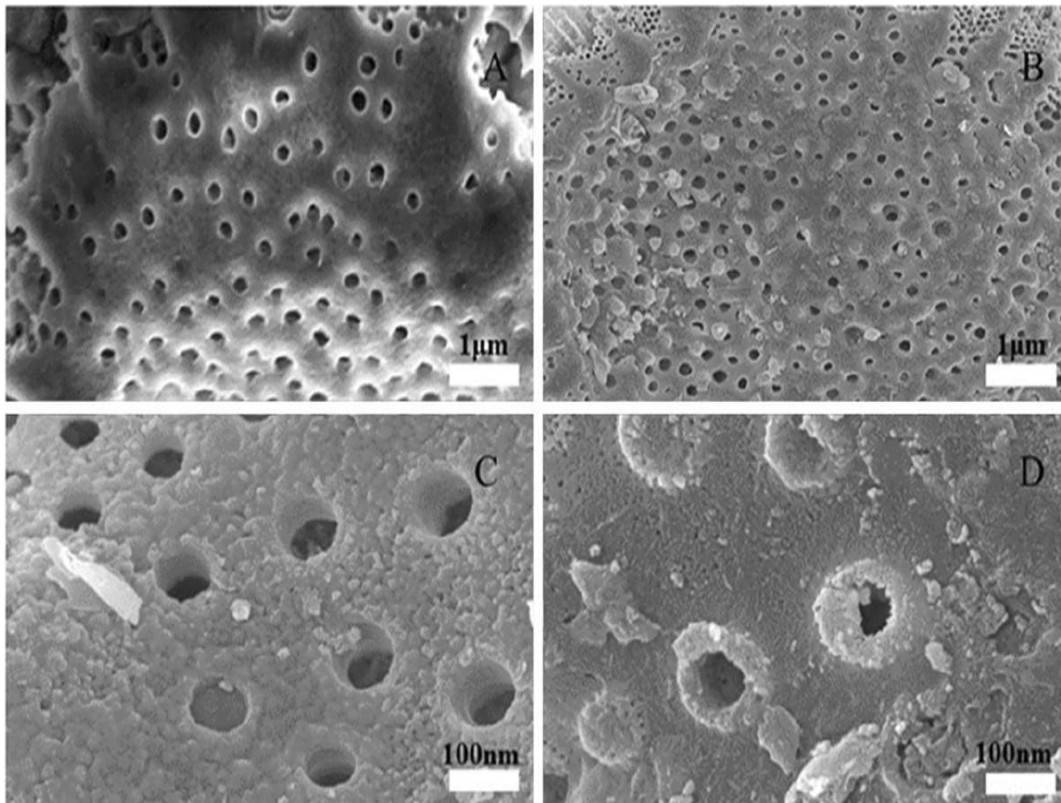


Figure I.9: Diatomites modifiées avec polymère [30].

I.3. Colorant rouge congo

Depuis le XIXe siècle, l'accent des recherches s'est largement déplacé vers la synthèse et l'évolution de différentes catégories de teintures artificielles. L'industrie des teintures artificielles connaît une expansion significative en 1856 grâce à William Henry Perkin, qui découvre par accident la mauvéine — le tout premier colorant synthétique — alors qu'il tente de trouver un remède contre la malaria [4]. Cette trouvaille constitue le point de départ d'une révolution dans l'univers des colorants. Plus tard, le chimiste allemand Johann Peter Griess (1829-1888) a introduit la réaction de diazotation des amines aromatiques, un processus clé dans la fabrication des colorants azoïques. Cette progression a été déterminante pour l'apparition de l'industrie contemporaine des colorants [18].

I.3.1. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme une substance ayant deux caractéristiques essentielles : une couleur intrinsèque et la faculté de se fixer de façon pérenne sur un matériau. Historiquement,

Chapitre I : partie bibliographique

la plupart des colorants étaient obtenus à partir de sources naturelles, comme les plantes ou certains animaux. Selon la théorie de Witt (1876), la coloration des molécules organiques découle de l'existence de deux sortes de groupements fonctionnels : les chromophores (du grec chroma, couleur, et phoros, porteur), qui sont à l'origine de l'absorption dans le spectre visible, et les auxochromes, des groupements ionisables qui ne produisent pas directement la couleur, mais modifient et amplifient celle fournie par les chromophores.

Les chromophores se distinguent par la présence de liaisons doubles conjuguées, qui facilitent une délocalisation des électrons au sein de la molécule. Les groupes chromophores majeurs incluent : C=C, C=O, C=S, C=N, N=N, N=O et NO₂ [19].

Quant aux auxochromes, ce sont des groupements ionisables qui se fixent sur le système conjugué d'un chromophore. Ils fonctionnent comme des donneurs ou des receveurs d'électrons, ce qui modifie les caractéristiques spectrales de la molécule. On identifie des auxochromes acides (-OH, -SO₃H, -COOH), basiques (-NH₂, -N(CH₃)₂), et également des groupements halogénés (-Cl, -Br, -I) [19].

I.3.2. Définition de rouge congo

C'est en 1884 que Paul Bottinger a reconnu le Rouge Congo comme le tout premier colorant direct. Le Rouge Congo (RC), un colorant azoïque anionique, possède la formule chimique C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂ et une masse molaire de 696,68 g mol⁻¹. Identifié pour la première fois en 1884 par Paul Böttiger, il s'agit du tout premier colorant direct reconnu. C'est un composé diazoïque qui renferme deux groupes azo (-N=N-), présenté sous la forme de sel de sodium de l'acide benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonique. On connaît aussi ce colorant sous plusieurs noms commerciaux, tels que CR 4B, C.I. 22120, Cotton Red B, Cotton Red C, Direct Red 28, Cosmos Red, Direct Red Y et Direct Red R [20].

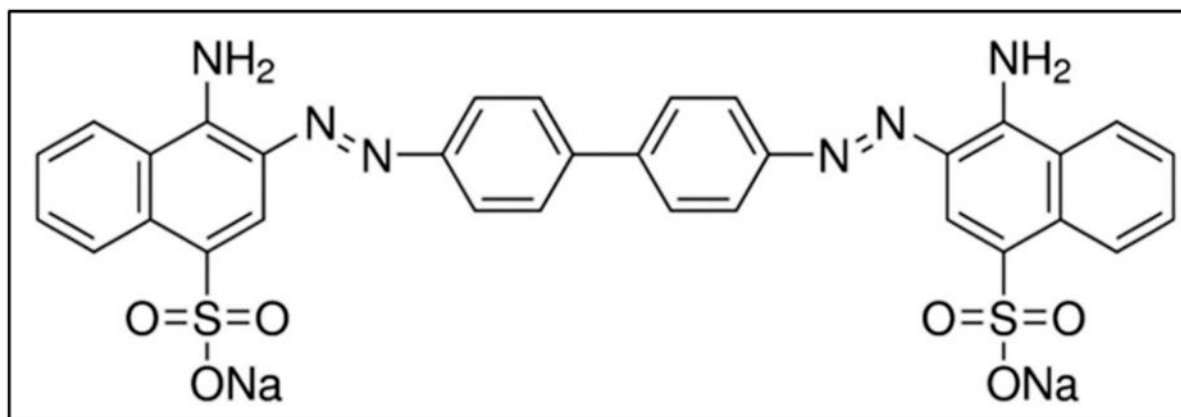


Figure .I.10 Structure moléculaire du Rouge Congo .

Tableau .I2 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.

Propriétés	Rouge Congo
Formule chimique	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Masse moléculaire	696,663 ± 0,04 g/mol
Solubilité	25 g L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C, très soluble dans l'alcool
Ph	7
λ _{max}	495 nm
Couleur	Forme acide (bleu-violet), Zone de virage (3-pH -5,2), Forme basique (rouge-orange)

I.3.3. Les principaux de Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant azoïque principalement utilisé en histologie pour détecter les dépôts d'amyloïde (maladies amylose), en mycologie/microscopie pour colorer les parois des hyphes fongiques, et historiquement pour teindre le coton, le cuir et le papier[19].

Voici les utilisations détaillées du Rouge Congo :



Figure I.11 : Rouge Congo

+ Diagnostic médical (Histologie) :

Le kit de coloration Rouge Congo (selon la méthode de Highman ou Bennhold) est utilisé pour identifier les substances amyloïdes dans des échantillons de tissus humains.

Une coloration positive montre une biréfringence vert pomme sous lumière polarisée, caractéristique des fibrilles amyloïdes.

+ Microscopie et Mycologie :

Utilisé comme colorant universel pour les parois cellulaires (algues, champignons).

Permet de colorer les hyphes de champignons en rouge/rose.

+ Usage scientifique :

C'est un instrument diagnostique essentiel en médecine pour identifier la substance amyloïde (maladie d'Alzheimer, amylose hépatique) en établissant des liaisons hydrogène avec les feuilletts plissés. On l'utilise également en mycologie pour teinter les hyphes des champignons.

+ Indicateur de pH :

Il change de couleur du rouge (milieu neutre/basique) au bleu (milieu acide), avec une plage de transition entre un pH de 3,0 et 5,2.

Toxicité et Sécurité :

Ce produit est identifié comme dangereux, susceptible de causer une forte irritation oculaire, d'être cancérigène et de porter atteinte au fœtus.

I.3.4. Dangers d'utilisation du rouge congo

Le rouge Congo est un colorant azoïque présentant des risques importants pour la santé et l'environnement. Il est classé comme substance cancérogène (H350) et toxique pour la reproduction, avec un risque potentiel pour le développement du fœtus (H361d). Utilisé principalement en histologie, notamment en laboratoire, il doit être manipulé avec une grande prudence en respectant des mesures de protection rigoureuses, telles que le port de gants, d'un masque et l'utilisation d'une hotte, afin de limiter tout risque d'inhalation ou de contact avec la peau.

Ce composé présente plusieurs dangers majeurs. Il peut favoriser l'apparition de cancers et représenter un danger pour la grossesse. Il est également irritant, provoquant une forte irritation oculaire et pouvant irriter la peau. Sa manipulation exige donc le respect strict des consignes de sécurité, en évitant toute utilisation sans connaissance préalable des précautions nécessaires. Sur le plan environnemental, le rouge Congo constitue un polluant persistant, peu biodégradable, susceptible de contaminer durablement les milieux naturels. Pour cette raison, il doit être conservé dans un endroit sécurisé, sous clé, et hors de portée de toute personne non autorisée.

I.4. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène de surface ne doit pas être confondu avec l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases mises en jeu : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide). Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures [21]

I.4.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [21].

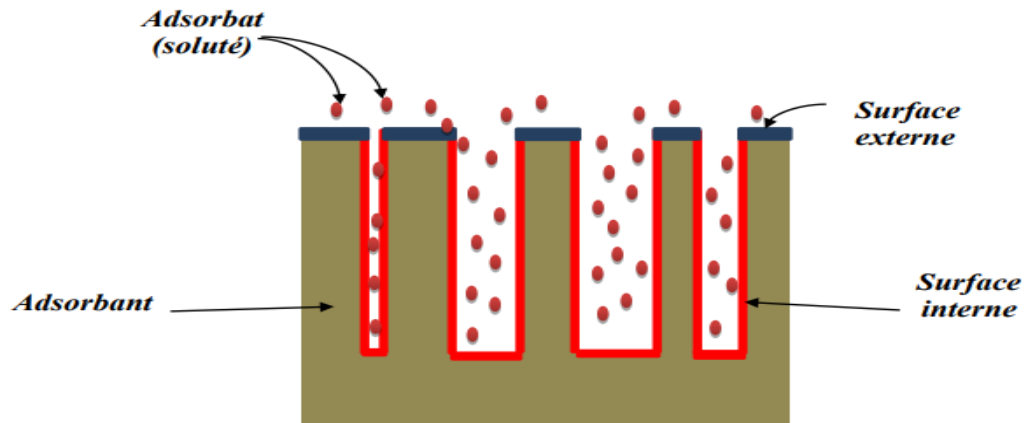


Figure I.12 : Schématisation du phénomène d'adsorption

I.4.2. Types d'adsorption

Selon la nature et l'intensité des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces mises en jeu lors de l'adsorption peuvent être d'ordre physique ou chimique. On distingue ainsi deux mécanismes principaux : l'adsorption physique, appelée physisorption, et l'adsorption chimique, appelée chimisorption.

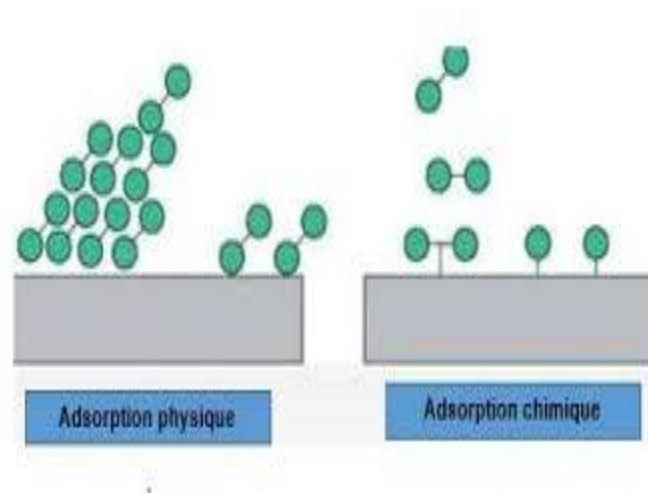


Figure I.13: Types d'adsorption.

I.4.2.1. Adsorption physique ou physisorption

La physisorption repose sur des interactions faibles entre les molécules, telles que les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques liées à la polarisation. Ce type d'adsorption se caractérise généralement par sa réversibilité, sa faible spécificité et sa rapidité, bien que sa vitesse puisse parfois être limitée par les phénomènes de diffusion. L'intensité de ces interactions est exprimée par une énergie d'adsorption relativement faible, généralement comprise entre 5 et 20 kcal/mol, ce qui traduit la faiblesse des liaisons établies. Par conséquent, une désorption complète reste souvent possible [22].

I.4.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption résulte d'interactions chimiques plus fortes entre l'adsorbant et l'adsorbé, impliquant un transfert d'électrons et conduisant à la formation de liaisons chimiques à la surface du solide. Ces liaisons peuvent être de nature covalente ou ionique, entraînant la formation d'un composé stable entre les deux espèces. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est généralement irréversible et peut provoquer des modifications structurales des molécules adsorbées. Ce phénomène se limite habituellement à la formation d'une monocouche, puisque seules les molécules directement fixées à la surface du solide sont concernées [23].

Tableau I.3 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique .

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

I.4.3. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule généralement en quatre étapes successives. La figure III.3 illustre un matériau adsorbant ainsi que les différentes zones dans lesquelles peuvent se situer les molécules organiques ou minérales susceptibles d'interagir avec sa surface.

Avant d'être retenu par l'adsorbant, le soluté traverse plusieurs étapes :

- Diffusion du soluté dans la phase liquide

Le soluté migre de la phase liquide vers la zone située à proximité de la surface de l'adsorbant.

- Diffusion extra-granulaire

Le transfert de matière s'effectue ensuite à travers le film liquide entourant les particules adsorbantes, jusqu'à la surface externe des grains.

- Diffusion intra-granulaire

Le soluté pénètre dans la structure poreuse de l'adsorbant et diffuse à l'intérieur des pores jusqu'aux sites actifs.

- Fixation sur les sites actifs

Enfin, les molécules sont adsorbées au niveau des sites actifs de la surface. Une fois fixées, elles sont considérées comme immobiles.

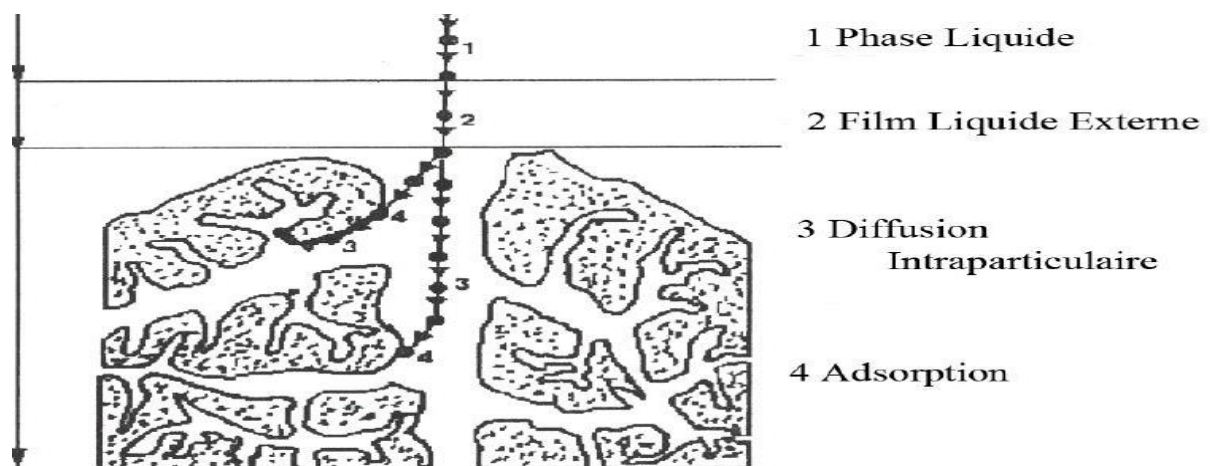


Figure I.14 : Description du mécanisme d'adsorption

I.4.4. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption d'une espèce sur un matériau solide est gouvernée par plusieurs paramètres qui conditionnent son efficacité.

I.4.4.1. Masse de l'adsorbant

L'efficacité de l'adsorption augmente généralement avec la quantité d'adsorbant introduite dans la solution, en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles. Toutefois, étant donné le coût parfois élevé des matériaux adsorbants, il est nécessaire d'optimiser le rapport liquide/solide afin de concilier rendement d'adsorption et rentabilité économique [24].

I.4.4.2. Concentration

L'adsorption d'un composé s'intensifie lorsque sa concentration initiale dans la solution augmente. Cette augmentation se poursuit jusqu'à la saturation des sites actifs de l'adsorbant, au-delà de laquelle aucune fixation supplémentaire ne peut avoir lieu [25].

IV.4.4.3 Nature de l'adsorbant :

La capacité d'adsorption dépend fortement de la nature de l'adsorbant. En effet, ce phénomène présente une certaine sélectivité : un adsorbant donné possède une affinité particulière pour certaines substances, qu'il retiendra préférentiellement par rapport à d'autres, quelles que soient les conditions opératoires [25].

I.4.4.4. Nature de l'adsorbat

Les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat influencent fortement son adsorption sur une surface solide. Parmi ces caractéristiques, la structure moléculaire joue un rôle déterminant : les molécules de grande taille sont généralement plus difficiles à adsorber, notamment lorsque les pores du solide sont peu accessibles. Par ailleurs, la composition du milieu peut également affecter le processus, car la présence simultanée de plusieurs espèces chimiques peut provoquer une compétition pour l'occupation des sites actifs, en particulier lorsque ces espèces présentent des structures voisines [26].

I.4.4.5. pH de la solution

Le pH est un paramètre fondamental dans les phénomènes d'adsorption, puisqu'il influence à la fois les propriétés de surface de l'adsorbant, l'état chimique de l'adsorbat et les interactions entre les deux. Sa valeur dépend notamment de la nature de l'eau à traiter ainsi que du procédé appliqué, tel que la coagulation, l'agglomération ou l'oxydation. Dans de nombreux cas, le pH exerce un effet déterminant sur le rendement d'adsorption, les meilleures performances étant souvent observées en milieu acide [27].

I.4.4.6. Température

La température constitue également un facteur important dans le mécanisme d'adsorption. Selon la nature de l'adsorbant et celle de l'adsorbat, ce phénomène peut être soit endothermique, soit exothermique. Les nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption rapportées dans la littérature illustrent la diversité des comportements thermodynamiques associ Applications de l'adsorption [27].

Conclusion

L'adsorption du rouge Congo sur la diatomite constitue une méthode efficace et économique pour le traitement des eaux contaminées par les colorants. Grâce à sa structure poreuse, sa richesse en silice et sa grande surface spécifique, la diatomite présente de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis de ce colorant azoïque.

Ce procédé repose sur le transfert des molécules de rouge Congo de la solution vers la surface de l'adsorbant, suivi de leur diffusion dans les pores et de leur fixation sur les sites actifs de la diatomite. Son efficacité dépend de plusieurs paramètres, notamment le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la dose d'adsorbant.

Ainsi, la diatomite apparaît comme un adsorbant naturel prometteur, peu coûteux et disponible, offrant une solution intéressante pour la dépollution des eaux usées chargées en rouge Congo.

Références bibliographiques

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 3rd ed. Wiley-VCH, 2003.
- [2] D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, and K. Kumar, “Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 41, pp. 3688–3695, 2002.
- [3] M. Khraisheh, Y. S. Al-Degs, and S. J. Allen, “Adsorption characteristics of dyes onto diatomite,” *Journal of Environmental Management*, vol. 59, pp. 229–238, 2000.
- [4] S. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, and Z. H. Zhu, “Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud,” *Water Research*, vol. 39, pp. 129–138, 2005.
- [5] J. Van Den Broeck, *La Diatomite (Kieselgur), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*. Société des Silices Fossiles de France, 1948.
- [6] B. Hamdi, “Étude physico-chimique de la surface des diatomites,” Thèse de Doctorat, Univ. des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 1998.
- [7] P. V. Vasconcelos, J. A. Labrincha, and J. M. F. Ferreira, “Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, no. 2, pp. 201–207, 2000.
- [8] R. Cherrak, “Valorisation d'un catalyseur nanocomposite et son application dans la dégradation photocatalytique des pollutions organiques,” Thèse de Doctorat, Univ. Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, 2019.
- [9] N. Belmehdi, “Élimination du phosphore sous la forme des phosphates par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifiée au fer,” Mémoire, 2014–2015.
- [10] *Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux et des Substances Utiles (ENOF)*, SIG, octobre 2008.
- [11] S. Goubert-Renaudin *et al.*, *Synthèse, caractérisation et réactivité en milieux aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame: Généralités sur la silice*. Nancy, France, 2007, p. 13.
- [12] H. Nefzi, “Utilisation de la diatomite tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques,” Thèse de Doctorat, Univ. de Tunis, 2020.
- [13] N. Ediz, I. Bentli, and I. Tatar, “Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 94, pp. 129–134, 2010.

Chapitre I : partie bibliographique

- [14] M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, and M. Tutuji, “Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 104, pp. 83–91, 2004.
- [15] C. E. Fowler, C. Buchber, B. Lebeau, J. Patarin, C. Delacôte, and A. Walcarius, “An aqueous route to organically functionalized silica diatom skeletons,” *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 5485–5493, 2007.
- [16] L. Zhuang, G. Wang, K. Yu, and C. Yao, “Enhanced adsorption of anionic dyes from aqueous solution by gemini cationic surfactant-modified diatomite,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 51, pp. 6526–6535, 2013.
- [17] S. Yusan, C. Gok, S. Erenturk, and S. Aytas, “Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data,” *Applied Clay Science*, vols. 67–68, pp. 106–116, 2012.
- [18] Y. Edwin and A. Yates, “Johann Peter Griess FRS (1829–88): Victorian brewer and synthetic dye chemist,” *Notes and Records*, vol. 70, pp. 65–81, 2016.
- [19] F. Dieval and J.-F. Feller, *Colorants pour les matériaux textiles: Caractérisation et propriétés de la matière*, 2021.
- [20] G. S. Lekshmi, T. Ramasamy, O. Bazaka *et al.*, “Antioxidant, anti-bacterial, and Congo red dye degradation activity of AgxO-decorated mustard oil-derived RGO nanocomposites,” *Molecules*, vol. 27, no. 18, p. 5950, 2022.
- [21] S. Shakoor and A. Nasar, “Utilization of *Cucumis sativus* peel as an eco-friendly biosorbent for the confiscation of crystal violet dye from artificially contaminated wastewater,” *Analytical Chemistry Letters*, vol. 9, pp. 1–19, 2019.
- [22] T. Chouchane, “Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques,” Thèse de Doctorat, Univ. Badji Mokhtar, Annaba, 2009.
- [23] B. Meroufel, “Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes,” Thèse de Doctorat, Univ. de Lorraine, 2015.
- [24] G. Couderc, “Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux,” Thèse de Doctorat, Univ. de Neuchâtel, 2002, p. 22.
- [25] L. Jimmy and E. K. George, *Procédé de séparation: technique, sélection, dimensionnement*. Paris, France: Dunod, 2001.
- [26] H. Zeghache, “Étude de l’adsorption des colorants sur un matériau poreux,” Thèse de Doctorat, Univ. Larbi Ben M’hidi, Oum El Bouaghi, 2019.

Chapitre I : partie bibliographique

[27] M. Romann, J. Valmalette, R. Chauton *et al.*, “Diatom frustule morphogenesis and function: A multidisciplinary survey,” *Marine Genomics*, 2017.

[28] “Micrographies électroniques à balayage de diatomite illustrant la morphologie poreuse des frustules de diatomées,” adapté de Gnanamoorthy *et al.*, 2014.

[29] “Micrographies SEM illustrant la diversité structurale et poreuse des frustules siliceux des diatomées,” adapté de Zglobicka *et al.*, 2021.

[30] “Micrographies électroniques de frustules de diatomées mettant en évidence leurs structures siliceuses nano- et micrométriques,” adapté de Mohammad Soleimani *et al.*, 2020.

Chapitre II

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

II.1.INTRODUCTION

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons à l'adsorption du rouge Congo par la diatomite. Notre objectif est d'évaluer l'efficacité de la diatomite en tant qu'adsorbant pour le rouge Congo, 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 rouge Congo. Le rouge Congo est un composé organique ayant pour formule chimique $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Ses propriétés sont répertoriées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: Propriétés physico-chimiques et structure chimique de rouge congo

Propriétés physico-chimiques	Valeur
Formule brut	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Nomenclature chimique	Sel disodique de l'acide benzidinediazo-bis-naphtylamine
Couleur	Rouge
Masse molaire	696.66 g/mol
Etat physique	Solide
Aspect	Poudre
Densité	Environ 0.7 à 0.9g/cm ³
Solubilité à 20 °C	Soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'éthanol
λ max	500 nm

II.2.RECUPERATION DU ROUGE CONGO (RC)

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 RC à pH = 5 et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 90 min. Par la suite, le mélange est séparé par centrifugation. La quantité de RC 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-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 RC (mg/L)

C_e : Concentration de RC 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 rouge congo 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)
90	200	1	3 5 7 9 11	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	200	1	5	25
5				
10				
15				
20				
40				
60				
90				
120				
240				
3 / isotherme				

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
90	100	1	5	25
	150			
	200			
	250			
	300			
	350			
	400			

les adsorbants sont :
Diatomite brut D
Diatomite modifié DN

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 300 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 500 nm.

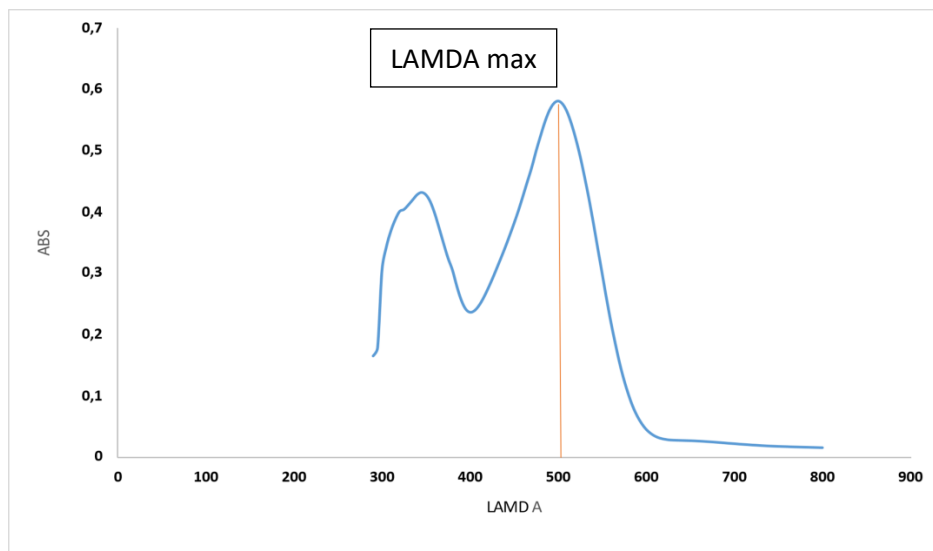


Figure II-1. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande maximale centrée autour de 500 nm. Elle est due à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 500 nm, après adsorption de rouge congo.

II.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

Le rouge congo a été dosé à 500 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 (0,9992).

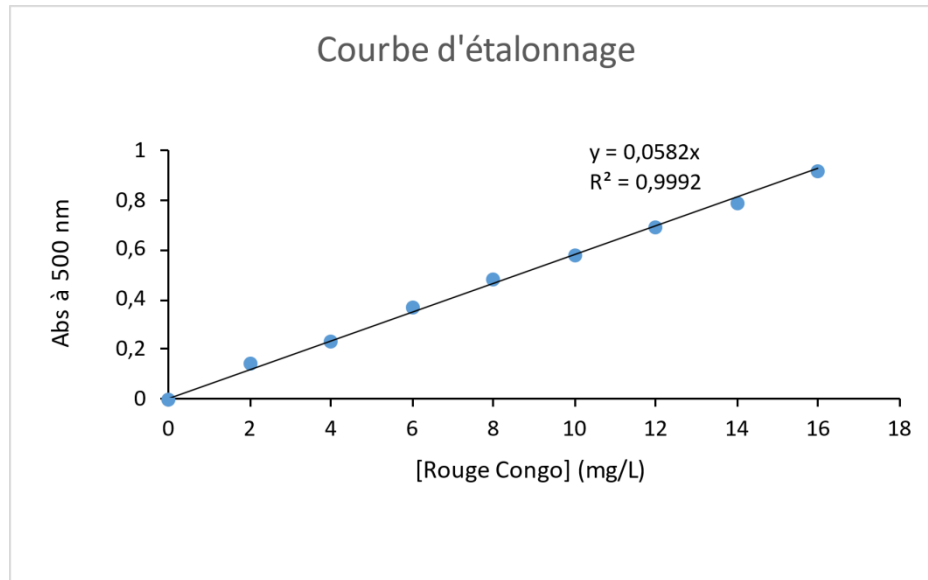


Figure II-2. Courbe d'étalonnage du RC établie à 500 nm.

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: 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 11. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,02 g de diatomite à 20 ml de la solution du rouge congo de concentration 200 mg L⁻¹.

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

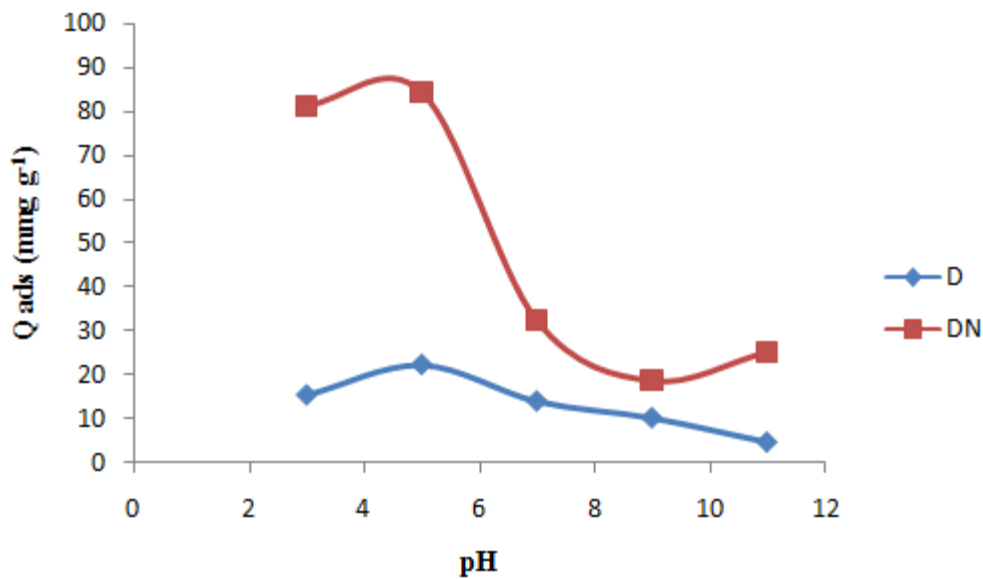


Figure II-3. Influence de pH sur l'adsorption du rouge congo par diatomite brut et diatomite modifié.

Le pH influence fortement l'adsorption du rouge Congo par la diatomite. L'adsorption est maximale en milieu acide ($\text{pH} \approx 5$) grâce aux interactions électrostatiques favorables entre la surface positive de l'adsorbant et le colorant anionique. Elle diminue à pH neutre et devient faible en milieu basique à cause des phénomènes de répulsion. La courbe DN montre une adsorption plus élevée que D, indiquant une meilleure efficacité. Ainsi, le pH optimal est autour de **5**.

II.4.CINETIQUE 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].

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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

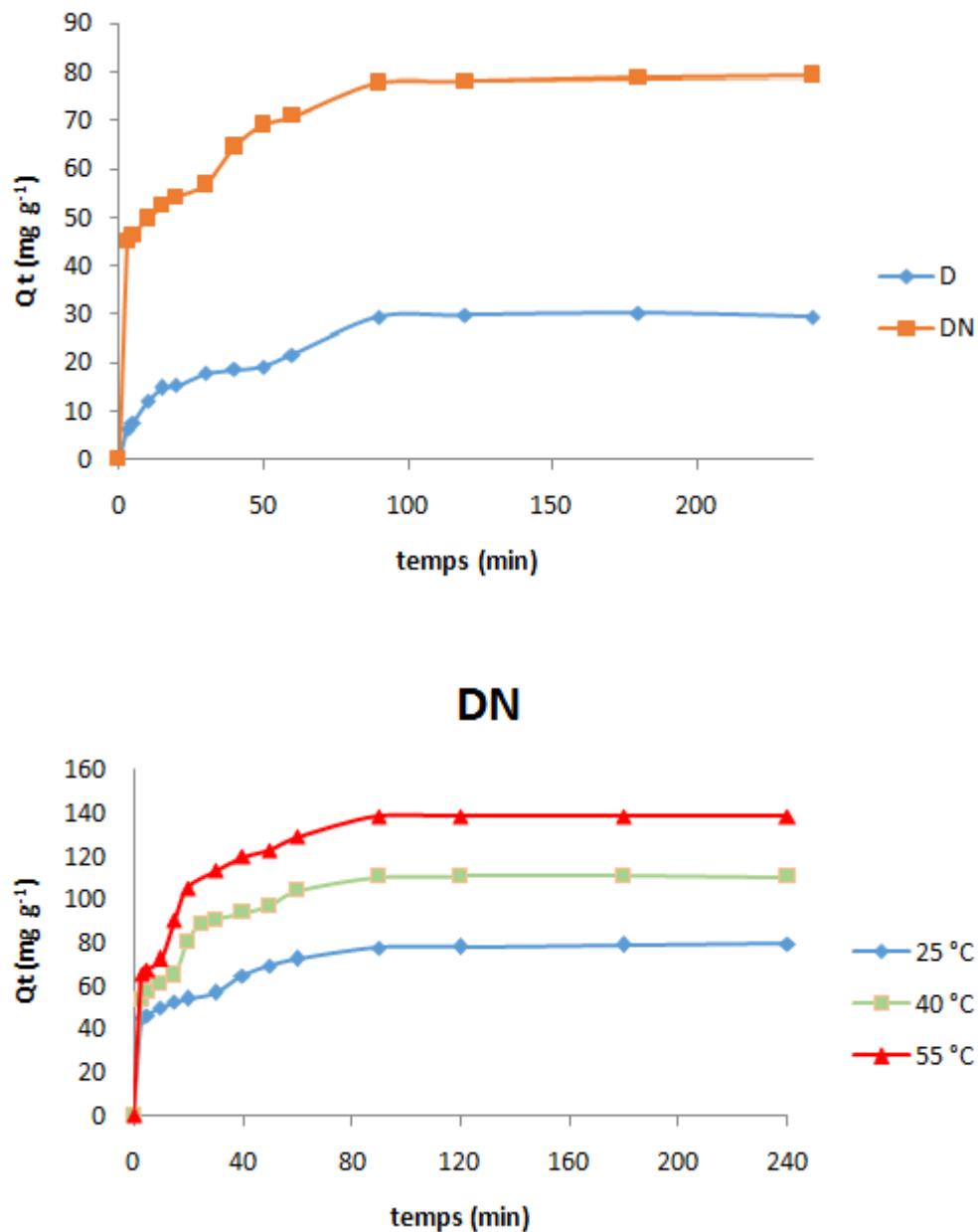


Figure II-4. Evolution de la quantité adsorbée de RC par la diatomite modifiée et la diatomite brute à température 25°C en fonction du temps.

L'adsorption du rouge Congo augmente rapidement au début du contact, puis ralentit progressivement à mesure que les sites actifs se saturent, jusqu'à atteindre un équilibre vers 90 minutes. Après ce temps, aucune variation significative n'est observée. Par ailleurs, l'échantillon DN présente une capacité d'adsorption plus importante que D.

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:

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

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 (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				
	T (°C)	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
D	25	29.41	21.55	0.0168	0.93
DN	25	77.69	39.89	0.0303	0.952
	40	110.29	67.31	0.0366	0.971
	55	138.19	81.18	0.0359	0.981

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

Le coefficient de corrélation R^2 permet d'évaluer la qualité d'ajustement du modèle cinétique aux données expérimentales. Pour l'adsorbant D, la valeur de R^2 (0,93) indique un ajustement acceptable mais imparfait, ce qui signifie que le modèle de pseudo-premier ordre ne décrit pas totalement le processus d'adsorption. En revanche, pour l'adsorbant DN, les valeurs de R^2 comprises entre 0,95 et 0,98 montrent un bon ajustement, qui s'améliore avec l'augmentation de la température mais la grande différence entre la capacité d'adsorption expérimentale $Q_{e,exp}$ et la capacité calculée $Q_{e,cal}$, suggèrent que ce modèle ne décrit pas parfaitement le comportement cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par diatomite .

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 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)

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.

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	T	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
D	25	29.37	32.67	32.71	0.0379	0.987
DN	25	79.32	81.96	251.48	0.0399	0.998
	40	110.43	114.94	422.03	0.0346	0.998
	55	138.36	142.85	611.03	0.0319	0.999

Le modèle de pseudo-second ordre montre un excellent ajustement aux données expérimentales, comme l'indiquent les valeurs élevées de R² (0,9876 pour D et 0,9984 pour DN), proches de 1. Cela signifie que ce modèle décrit très bien la cinétique d'adsorption pour les deux adsorbants. De plus, les valeurs de Q_{e cal} sont proches de Q_{e exp}, confirmant la bonne concordance entre le modèle et l'expérience. L'adsorbant DN présente une capacité d'adsorption et une vitesse initiale (h) beaucoup plus élevées que D, ce qui traduit une meilleure performance. Ainsi, le modèle de pseudo-second ordre est plus adapté que celui du pseudo-premier ordre pour décrire ce système, et DN reste le plus efficace.

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;

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

- 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, on a 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 rouge congo par diatomite

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

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire				
	T	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
D	25	29.41	2.01	6.22	0.950
DN	25	77.69	4.34	35.19	0.924
	40	110.29	11.35	25.13	0.936
	55	183.19	14.35	33.23	0.914

Le modèle de diffusion intra-particulaire montre des valeurs de R² moyennes (0,91 à 0,95), ce qui indique que la diffusion interne participe au processus d'adsorption, mais n'est pas le seul mécanisme contrôlant. Les constantes k_{id} augmentent avec la température pour l'adsorbant DN, traduisant une diffusion plus rapide à haute température. De plus, les valeurs de l sont différentes de zéro, ce qui montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique étape limitante et qu'il existe une résistance au niveau de la surface. Ainsi, l'adsorption est contrôlée par plusieurs mécanismes, et non uniquement par la diffusion interne.

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 :

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

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

Où :

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

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption

d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Tableau II-6: Paramètres cinétiques d'ELOVICH.

Adsorbant	ELOVICH					
	T	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _t (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	β (mg g ⁻¹)	R ²
D	25	29.41	17.45	4.32	0.1650	0.9462
DN	25	77.69	60.50	222.57	0.1053	0.931
	40	110.29	90.64	119.62	0.0629	0.9311
	55	138.19	120.44	144.01	0.0495	0.9345

Le modèle d'Elovich présente des valeurs de R^2 modérées (0,93 à 0,95), indiquant un ajustement acceptable mais moins précis que le modèle de pseudo-second ordre. Les écarts entre Q_e exp et Q_t montrent que ce modèle ne décrit pas parfaitement les données expérimentales. Pour l'adsorbant DN, le paramètre α est élevé, ce qui indique une vitesse initiale d'adsorption importante, tandis que β diminue avec la température, suggérant une diminution de l'énergie d'activation au cours du processus.

II.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de RC, 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 (mg g^{-1}), en fonction de la quantité de RC restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 90 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.

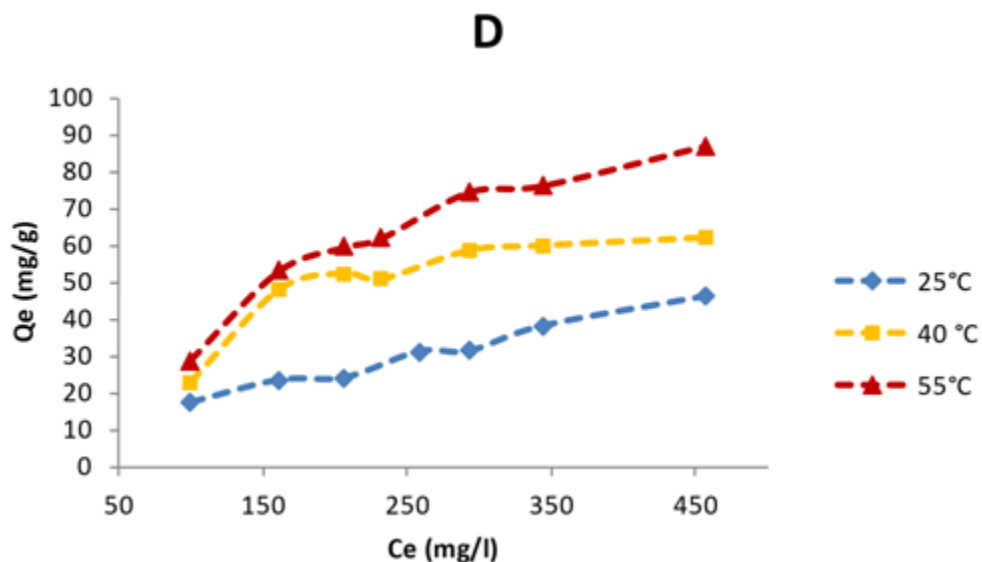


Figure II-9. Isothermes d'adsorption de diatomite brute.

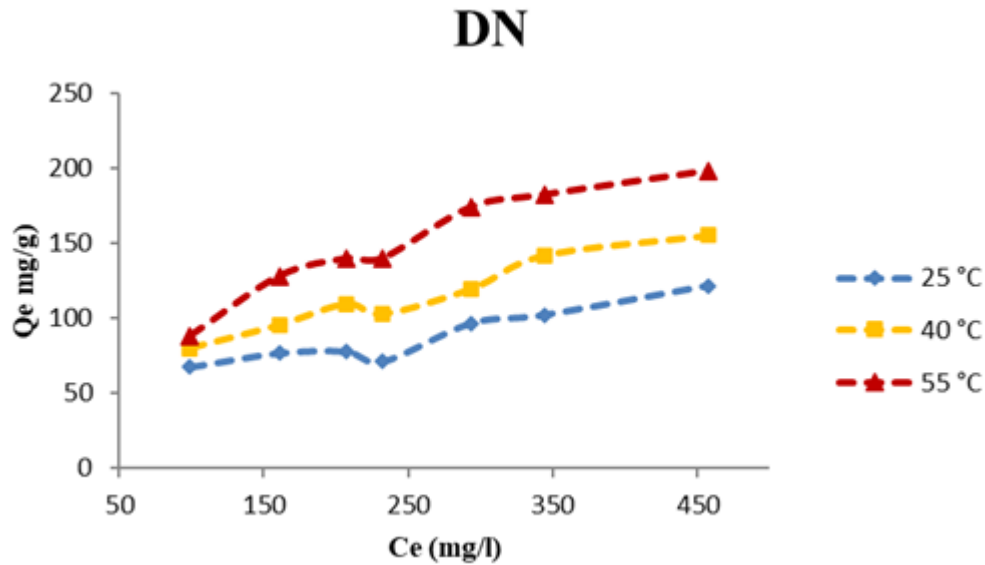


Figure II-10. Isothermes d'adsorption de diatomite modifiée.

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 RC 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.

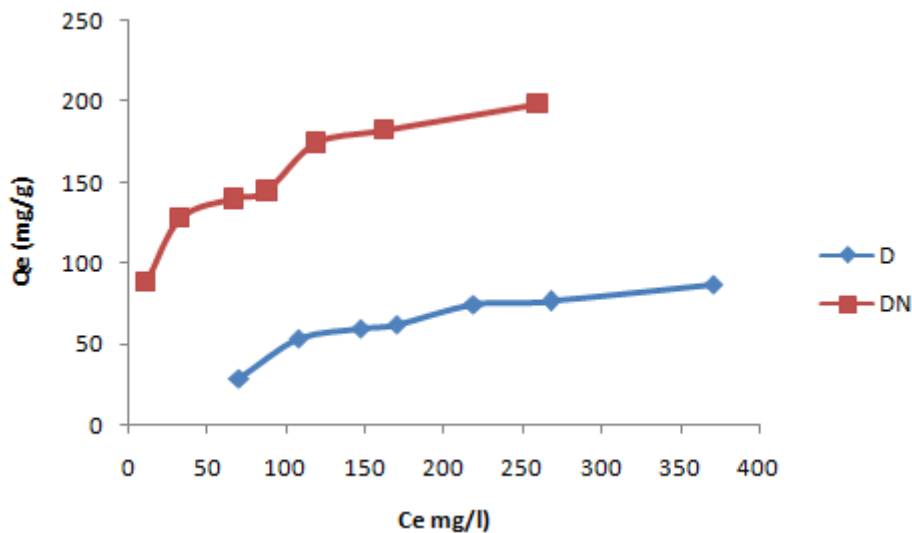


Figure II-11. Adsorption des différentes diatomites a température 55 °C.

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

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 ;

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

- 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] :

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

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

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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, Erm, est déterminée par la relation suivante:

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

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)	Qe exp (mg g ⁻¹)	Qe cal (mg g ⁻¹)	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (Lmg ⁻¹)	R ²	Erm (%)
DN	25	121.55	111.02	136.98	0.0127	0,873	14.23
	40	155.17	146.72	172.41	0.0188	0.943	11.90
	55	198.27	191.83	212.76	0.0353	0.953	11.04
D	25	46.55	43.81	84.03	0,0026	0,819	7.02
	40	62.06	62.06	87.71	0.0072	0,874	11.28
	55	87.06	87.06	140.84	0,0046	0,919	6.95

Le tableau II-7 montre que la diatomite modifiée (DN) possède une capacité d'adsorption du rouge Congo supérieure à celle de la diatomite brute (D), avec des valeurs de Q_m plus élevées et une affinité plus forte pour le colorant. L'adsorption augmente avec la température, confirmant le caractère endothermique du processus.

Le modèle de Langmuir ne permet pas de représenter convenablement les données expérimentales relatives à l'adsorption du rouge Congo. En effet, les valeurs faibles du coefficient de détermination R^2 associées aux valeurs élevées de l'erreur obtenues à différentes températures indiquent une mauvaise corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

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

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

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 / adsorbant) à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$, équation II-16 :

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

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.

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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

Echantillon	T (°C)	Q exp (mg g ⁻¹)	Q cal (mg g ⁻¹)	K _F	n	R ²	Erm (%)
DN	25	121.55	105.40	27.65	4.347	0,679	9.21
	40	155.17	143.19	36.89	4.212	0,973	6.61
	55	198.27	200.17	49.70	3.990	0,955	4.40
D	25	46.55	44.20	1.138	1,645	0,963	5.16
	40	62.06	72.99	3.246	1.921	0,716	14.30
	55	87.0	96.65	2.606	1.637	0,973	9.60

Les constantes de Freundlich et les valeurs de n indiquent une adsorption favorable sur une surface hétérogène, et l'augmentation avec la température confirme le caractère endothermique du processus. Les résultats montrent que le modèle de Freundlich offre un bon ajustement des données expérimentales obtenues pour le Rouge Congo. Les valeurs du coefficient de détermination sont $\geq 0,9635$ et les valeurs de Erm sont $\leq 9,16$ %. La validité de ce modèle est justifiée par l'accord existant entre les données expérimentales et théoriques.

II.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , 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 ΔH 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:

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

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹)

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹K⁻¹)

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

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

Tableau II-9: paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge congo sur la diatomite.

Echantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (J/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R ²
D	19.72	0,1053	-11.67	-13.25	-14.83	0.992
DN	20.23	0,1167	-14.56	-16.31	-18.06	0.995

Les résultats montrent que la valeur de ΔH est positive pour les deux échantillons, ce qui indique que le processus d'adsorption est endothermique. De plus, la valeur positive de ΔS reflète une augmentation du désordre à la surface de matériau pendant l'adsorption. La valeur de ΔG , quant à elle, est négative à toutes les températures, ce qui confirme que

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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 DN présente des valeurs plus élevées de ΔH et ΔS , ce qui suggère un besoin énergétique plus marqué dans le système au cours de l'adsorption. Les valeurs élevées du coefficient de détermination R^2 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 DN.

II.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II-10 compare la quantité maximale de rouge congo adsorbée par diatomite modifiée, DN, par rapport à d'autres adsorbants.

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

Adsorbants	Qm (mg g ⁻¹)	Référence
Kaolin	5.44	[13]
Chitosane	12.46	[14]
Na-Bentonite	35.84	[15]
Charbon actif	43.88	[16]
α -Fe ₂ O ₃ (Nanotige)	57.20	[17]
Charbon actif	79.00	[18]
Diatomite brut	87.07	Notre étude
Diatomite modifiée DN	198.28	Notre étude

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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 rouge congo plus élevée par rapport à la majorité des matériaux mentionnés.

II.10. DESORPTION DU ROUGE CONGO

Les conditions opératoires correspondantes sont présentées dans le tableau II-11.

Tableau0-11 : Conditions opératoires lors de la désorption du Rouge Congo.

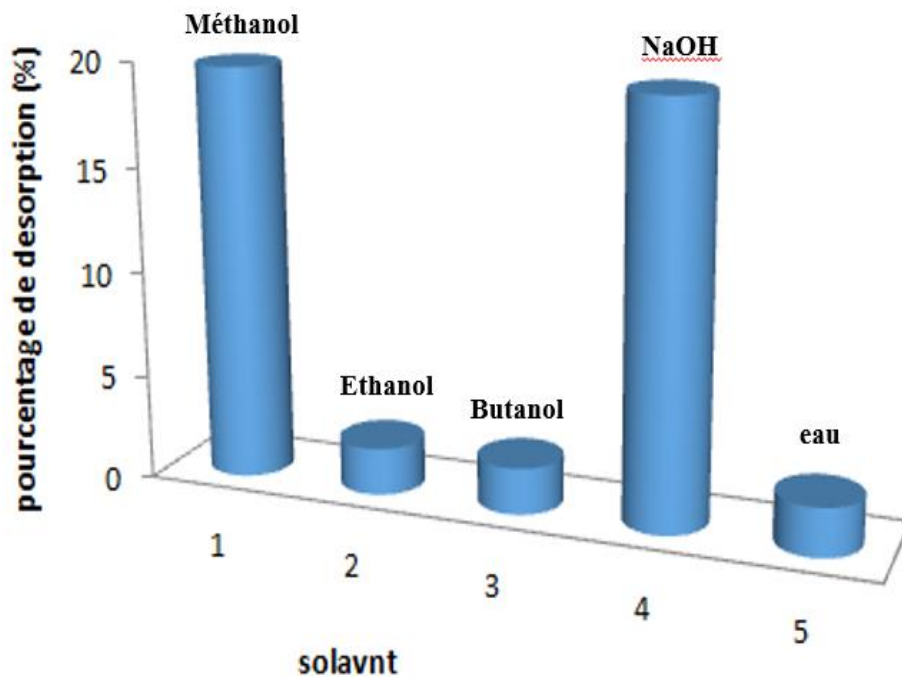
Désorption RC				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
90	400	Méthanol Ethanol Butanol NaOH eau	5	55

II.10.1 Désorption de Rouge Congo par différents solvants

Dans le cadre de l'étude de la désorption, cinq éluants ont été testés en vue d'évaluer leur efficacité pour éliminer le Rouge Congo adsorbé sur la diatomite. Chaque expérience d'adsorption préalable a été réalisée dans un bain thermostatique à 55 °C, en mettant en contact 20 mg de diatomite avec 20 mL d'une solution de Rouge Congo à pH 5 et à une concentration initiale de 400 mg·L⁻¹. Après agitation, séparation de la phase solide, puis séchage, le matériau adsorbant chargé en colorant a été mis en contact avec chacun des éluants testés.

La désorption a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, en quantifiant la concentration de Rouge Congo relarguée dans la solution. Les résultats obtenus, exprimant l'efficacité relative des différents éluants, sont présentés dans la figure II-15.

Figure 0-15: Désorption de Rouge Congo à partir de bentonite via différents éluants, à 55 °C.



La figure II-15 met en évidence l'efficacité de différents éluants pour la désorption du rouge Congo à partir de la diatomite. Parmi les huit éluants testés, la solution de NaOH s'est révélée la plus efficace, avec un taux de désorption maximal. Elle est suivie par le méthanol, qui présente également des performances notables. En revanche, ethanol, butanol et l'eau, montrent une capacité de désorption nettement plus faible. Ces résultats suggèrent que les solvants organiques polaires sont moins efficaces pour rompre les interactions entre le colorant et l'adsorbant, contrairement aux solvants moins polaires.

II.10. Conclusion

L'étude menée sur l'adsorption de rouge congo par la diatomite brute et modifiée, a permis de mieux comprendre les différents paramètres influençant ce processus. Il en ressort que la diatomite modifiée (DN) présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de la diatomite brute (D), 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 90 minutes, et qu'elle est favorisée à un pH = 5 et à des températures élevées, confirmant la nature endothermique du processus. Parmi les modèles cinétiques étudiés, celui du pseudo-

Chapitre II : Adsorption de rouge congo par diatomite

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] K. Bouali, “Adsorption de la margine par l’argile sodée et calcique effluents industriels,” Mémoire de Magister, Univ. Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes, Algérie, 2016.
- [2] L. Rasma and Z. Kermane, “Étude de l’élimination du rouge neutre en milieu aqueux par adsorption sur la bentonite,” Licence en Chimie, Univ. Dr. Moulay Tahar, Saïda, Algérie, 2014.
- [3] S. K. Lagergren, “About the theory of so-called adsorption of soluble substances,” *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.
- [4] Y. S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” *Process Biochemistry*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999.
- [5] W. J. Weber and J. C. Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *Journal of the Sanitary Engineering Division*, vol. 89, no. 2, pp. 31–60, 1963.
- [6] S. H. Chien and W. R. Clayton, “Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils,” *Soil Science Society of America Journal*, vol. 44, no. 2, pp. 265–268, 1980.
- [7] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, “A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974.
- [8] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [9] H. M. F. Freundlich, “Over the adsorption in solution,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, pp. 385–471, 1906.
- [10] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. C. Moreno-Piraján, and I. Anastopoulos, “A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria: Wrong use of equilibrium constant in the Van’t Hoff equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 273, pp. 425–434, 2019.
- [11] A. K. Prajapati and M. K. Mondal, “Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 307, p. 112949, 2020.

- [12] K. Y. Hor, J. M. C. Chee, M. N. B. Chong, C. Jin, P. E. Saint, R. Poh, and A. Aryal, "Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater," *Journal of Cleaner Production*, vol. 118, pp. 197–209, 2016.
- [13] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Adsorption of Congo red by three Australian kaolins," *Applied Clay Science*, vol. 43, pp. 465–472, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.11.008.
- [14] J. Jumadi, A. Kamari, N. A. Rahim, S. T. S. Wong, S. N. M. Yusoff, S. Ishak, M. M. Abdulrasool, and S. Kumaran, "Removal of methylene blue and Congo red by magnetic chitosan nanocomposite: Characterization and adsorption studies," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1397, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1397/1/012027.
- [15] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials," *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, pp. 354–364, 2009.
- [16] E. A. Dil, M. Gheadi, A. Asfaram, and A. A. Bazrafshan, "Ultrasound wave assisted adsorption of Congo red using gold-magnetic nanocomposite loaded on activated carbon: Optimization of process parameters," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 46, pp. 99–105, 2018.
- [17] D. Maiti, S. Mukhopadhyay, and P. S. Devi, "Evaluation of mechanism on selective, rapid, and superior adsorption of Congo Red by reusable mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 11255–11267, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b01684.
- [18] M. Ilayaraja, N. P. Krishnan, and R. S. Kannan, "Adsorption of rhodamine-B and Congo red dye from aqueous solution using activated carbon: Kinetics, isotherms, and thermodynamics," *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, vol. 5, pp. 79–89, 2013.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était d'utiliser un matériau à base argileux dans la récupération de rouge Congo. Il s'agit d'une diatomite provenant de SIG. Au préalable, cette dernière a subi une modification chimique par polymère. Le solide diatomitique obtenu est nommé DN.

L'adsorption de rouge Congo a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres: temps, concentration, température... L'équilibre est atteint à l'issue de 90 minutes. L'étude cinétique a été réalisée en appliquant quatre modèles: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que la cinétique suit celui de pseudo-second ordre qui suggère que la fixation est due à l'interaction adsorbat-adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption est aussi régie par le modèle d'Elovich, lequel indique qu'on a affaire à un processus activé.

Les isothermes d'adsorption, à l'équilibre, sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente, pour les concentrations élevées. L'affinité d'adsorption évolue selon la séquence: DN > D. La modélisation des isothermes a été menée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Freundlich. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques a révélé que l'adsorption de rouge Congo est un processus endothermique et spontané, à haute températures, avec un système adsorbat-adsorbant désordonné. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de RC.