

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل  
Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN SCIENCES DE LA  
MER

Option : Environnement

Sujet :

*Décoloration de l'eau par adsorption sur la diatomite*

Présenté par :

M<sup>elle</sup> BAHRI Nabila

Soutenu le 14 /10/2012 devant le jury :

M <sup>me</sup> BACHARI.F	Professeur	(ENSSMAL)	Présidente
M <sup>me</sup> AITAMEUR.N	Maître de conférences	(ENSSMAL)	Examinatrice
M <sup>r</sup> REFES. W	Maître de conférences	(ENSSMAL)	Examineur
M <sup>r</sup> HAMDIL.B	Professeur	(ENSSMAL)	Promoteur

Promotion 2012

## *Remerciement*

*Toute mon estime à monsieur le professeur HAMDI, mon promoteur, son savoir, sa ténacité et ses qualités de chercheur m'ont permis de mener à bien cette étude.*

*Je lui exprime vivement ma profonde gratitude pour ces compétences et sa gentillesse.*

*Mes plus vifs remerciements aux membres de jury BACHARI, AITAMEUR, REFES, de m'avoir fait l'honneur d'accepté l'examination de ce mémoire.*

*A tous ceux qui m'ont soutenu*

# SOMMAIRE

## *Sommaire*

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction

### **Partie 01 : Généralités**

<b>1. Les diatomites</b> .....	3
1.1. Les diatomées.....	3
1.2. Les diatomites .....	3
1.2.1. Définition .....	3
1.2.2. Aspect géologique.....	3
1.2.3. Propriétés physico-chimiques .....	4
1.2.4. Particularité de la diatomite .....	5
1.2.5. Domaine d'application .....	5
<b>2. Généralités sur les colorants</b> .....	6
2.1. Définition .....	6
2.2. Classification des colorants .....	7
2.2.1. Classification chimique.....	7
2.2.2. Classification tinctoriale.....	7
2.3. Pollution des eaux par les effluents des industriels de textiles .....	8
<b>3. L'adsorption</b> .....	9
3.1. Définition .....	9
3.2. L'adsorption statique .....	9
3.3. Cinétique d'adsorption.....	10
3.4. Isothermes d'adsorption .....	11
3.4.1. Equilibre d'adsorption .....	11
3.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
3.5. Thermodynamique d'adsorption .....	12

### **Partie 02 : Matériels et méthodes**

<b>1. La région de SIG</b> .....	13
1.1. Zone de prélèvement .....	13
1.2. Cadre géologique.....	13
<b>2. Procédure expérimentale</b> .....	14

2.1. Echantillon diatomitique « diatomite naturelle » .....	14
2.2. Le colorant « Bleu de méthylène » .....	15
2.3. Dispositif expérimental .....	16
2.3.1. Cinétique d'adsorption .....	16
2.3.2. Isothermes d'adsorption .....	17
2.3.3. Dosage de la concentration résiduelle .....	19

### **Partie 03 : Résultats et interprétations**

<b>1. Caractérisation des échantillons diatomitiques</b> .....	<b>21</b>
1.1. Densité en diatomées .....	21
1.2. Composition chimique de la diatomite .....	22
1.3. Caractéristiques type de la diatomite utilisée .....	22
1.4. Caractéristiques texturales et morphologiques .....	23
<b>2. L'élimination du colorant par adsorption sur la diatomite</b> .....	<b>24</b>
2.1. Cinétique d'adsorption de la diatomite naturelle .....	24
2.2. Modélisation de la cinétique .....	25
2.2.1. Modèle pseudo-premier ordre .....	25
2.2.2. Modèle pseudo-second ordre .....	27
2.3. Isotherme d'adsorption .....	28
2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	29
2.4.1. Modèle de Langmuir .....	29
2.4.2. Modèle de Freundlich .....	30
2.5. Comparaison avec d'autres adsorbants .....	32
<b>Conclusion</b> .....	<b>33</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>34</b>
<b>Annexes</b>	

## Liste des Figures

<b>Figure (1) :</b> Photographies microscopiques de différentes diatomées.....	3
<b>Figure (2) :</b> Roche de diatomite.....	4
<b>Figure (3) :</b> Carte paléo écologique de la région de Sig « l'esquisse paléogéographique De la mer à tripolis » .....	13
<b>Figure (4) :</b> La diatomite naturelle avant broyage.....	14
<b>Figure (5) :</b> La diatomite naturelle broyée.....	14
<b>Figure (6) :</b> La diatomite naturelle tamisée .....	14
<b>Figure (7) :</b> Structure moléculaire du bleu de méthylène.....	15
<b>Figure (8) :</b> Le bleu de méthylène utilisé.....	15
<b>Figure (9) :</b> Bain agitateur .....	16
<b>Figure (10) :</b> Les solutions préparées avant agitation.....	16
<b>Figure (11) :</b> Les surnageants récupérés .....	17
<b>Figure (12) :</b> Dispositif d'adsorption en Batch.....	18
<b>Figure (13) :</b> Les solutions filles préparées .....	20
<b>Figure (14) :</b> Images montrant la densité en diatomées dans le sédiment prélevé .....	21
<b>Figure (15) :</b> image montrant certains macrophytes fossiles.....	22
<b>Figure (16) :</b> Différentes matrices poreuse de la diatomite .....	15
<b>Figure (17) :</b> Pores de forme cylindrique de structure régulière dans la matrice poreuse	23
<b>Figure (18) :</b> La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite (DN) ..	24
<b>Figure (19) :</b> La courbe cinétique du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle.....	26
<b>Figure (20) :</b> La courbe cinétique du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle.....	27
<b>Figure (21) :</b> Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite à 25, 35, 45°C.....	28
<b>Figure (22) :</b> L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite à 25°C.	29
<b>Figure (23) :</b> L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite selon le modèle de Langmuir à 25°C.....	30
<b>Figure (24) :</b> L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite selon le modèle de Freundlich à 25°C .....	31

## Liste des tableaux

<b>Tableau (1) :</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	6
<b>Tableau (2) :</b> La structure chimique de différents types de colorants .....	7
<b>Tableau (3) :</b> Caractéristiques types du bleu de méthylène utilisé.....	15
<b>Tableau (4) :</b> Composition de la Diatomite Naturelle .....	22
<b>Tableau (5) :</b> Caractéristiques types des échantillons diatomitiques.....	22
<b>Tableau (6) :</b> Les paramètres obtenus selon le modèle pseudo première ordre de l'adsorption du colorant « bleu de méthylène » sur la diatomite naturelle à 25°C .....	26
<b>Tableau (7) :</b> Les paramètres obtenus selon le modèle pseudo première ordre de l'adsorption du colorant « bleu de méthylène » sur la diatomite naturelle à 25°C .....	27
<b>Tableau (8) :</b> les paramètres de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur DN selon le modèle de Langmuir à 25°C .....	30
<b>Tableau (9) :</b> les paramètres de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur DN selon le modèle de Freundlich à 25°C.....	31
<b>Tableau (10) :</b> la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les différents adsorbants.	

# INTRODUCTION

La pénurie de l'eau dans le monde, et la gestion des ressources en eau constituent l'un des problèmes les plus cruciaux du 21<sup>ème</sup> siècle.

Les changements climatiques et la sécheresse qui sévissent depuis plusieurs décennies dans différentes régions du monde, ont touché particulièrement les pays d'Afrique du Nord, d'Afrique Subsaharienne, et ont eu un impact négatif sur les ressources en eau de ces pays. Cette sécheresse, qui risque de s'accroître durant le siècle à venir, pourrait entraîner dans ces pays une véritable crise de l'eau.

L'Algérie à l'instar de beaucoup de pays du sud, se caractérise par un déséquilibre entre les besoins et les ressources disponibles. La croissance démographique et le développement économique et social de ces pays ont induit durant les deux dernières décennies écoulées, un accroissement considérable des besoins en eau potable, industrielle et agricole.

Si la pénurie d'eau est provoquée en partie par l'inéluctable accroissement démographique et la répartition inéquitable des ressources, l'être humain y contribue en polluant et gaspillant le peu de ressources existantes.

En effet, la pollution générée par les activités anthropiques représente une menace de plus en plus inquiétante vis-à-vis de l'homme et des écosystèmes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles, pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement. La mise au point de procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants.

Il faudrait aujourd'hui réunir tous les savoirs, toutes les compétences qui, par des solutions ingénieuses et novatrices de dépollution permettraient de sauvegarder et de conserver cette ressource hautement stratégique.

Parmi les méthodes proposées pour lutter contre la pollution des eaux de surface ou des eaux souterraines engendrée par le déversement accidentel ou insidieux de produits chimiques minéraux ou organiques, l'adsorption en régime statique ou dynamique s'avère être la solution de référence la plus utilisée.

Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption sur charbon actif, est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. Elle permet en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux. Cependant, l'utilisation des charbons actifs présente de nombreux inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement élevés de plus, le rapport coût/dépollution est injustifié dans la plupart des cas.

Ainsi, la recherche de nouveaux adsorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux, constitue l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés figurent les composites minéraux et synthétiques.

Ce travail s'inscrit dans ce cadre ; Il porte sur l'utilisation de nouvelles matrices adsorbantes d'origine marine bon marchés et efficaces.

Parmi les contaminants chimiques, les colorants sont considérés comme des polluants redoutables en raison de leurs toxicités et écotoxicologie. Le bleu de méthylène a été utilisé comme molécule modèle dans les tests d'application.

La première partie de ce travail présente des généralités sur la diatomite, ses caractéristiques et ses applications suivies d'une description sur pollution par les colorants, les limites des techniques de remédiation et les méthodes de dosage. L'importance de l'adsorption dans les mécanismes naturels de dépollution étant mise en évidence dans cette partie.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la description des techniques utilisées et les conditions d'adsorption en régime statique.

Dans la dernière partie de ce travail, nous présentons les caractéristiques de la diatomite naturelle et les résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et les isothermes d'adsorption à différentes températures.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale

# Generalités

## 1. Les diatomites

### 1.1. Les diatomées

Les diatomées sont des algues microscopiques monocellulaires de la famille des algues brunes, qui ont la propriété de fixer la silice présente dans le milieu pour s'entourer d'un test (les botanistes parlent de "frustule") d'opale (**Géologues, 2001**). Elles peuvent mesurer quelques micromètres à plus de 500  $\mu\text{m}$  **figure (1)**. Les Diatomées peuvent se développer partout où elles trouvent un minimum de lumière et d'humidité : eaux douces, saumâtres et marines, mais aussi dans le sol et en milieu aérien

<http://www.pennybio.com/insectes/terre-diatomee-Kieselguhr.htm>

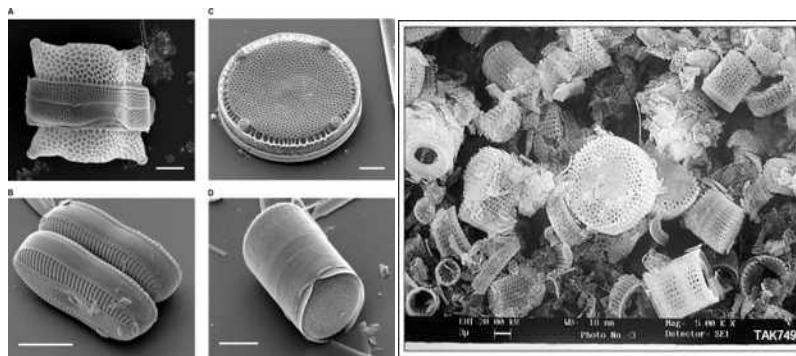
### 1.2. Les diatomites

#### 1.2.1. Définition

La diatomite est une roche sédimentaire composée par une accumulation, au cours des temps géologiques, de carapaces ou frustules de silice amorphe hydratée, sécrétée par les diatomées. Cependant, les dépôts de coques de diatomées mortes trouvés dans le sol, sont plus connus sous le nom de « terre à diatomée »

<http://www.pennybio.com/insectes/terre-diatomee-Kieselguhr.htm>.

*Tripoli* est le nom donné à la diatomite déposée au nord de l'Afrique (plus précisément au nord de l'Afrique). *Kieselghur* est le nom que prend la diatomite en Allemagne (généralement c'est le nom qu'on lui donne en Europe) (**Iler, 1979**).



**Figure (1)** : Photographies microscopiques de différentes diatomées

#### 1.2.2. Aspect géologique

La formation du dépôt de diatomées est due à un cratère d'explosion, qui s'est rempli d'une eau très riche en silice, d'où un intense développement des diatomées, sur plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. L'érosion du quaternaire a dégagé le gisement de Sig. Par

ailleurs, Les diatomées de Sig ne sont pas toutes identiques dans leur forme, ce qui confirme qu'il ya eu des lacs différents dans cette région. Les macros fossiles (faune et flore), abondants dans la diatomite, renseignent sur le paléoclimat et sur l'âge des dépôts. Ainsi, La roche de diatomite se présente souvent sous forme de feuilles hétérogène **figure (2)**.



**Figure (2) : Roche de diatomite**

### 1.2.3. Propriétés physico-chimiques

- Chimiquement la diatomite est constituée essentiellement de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$ ) et est pratiquement inerte. C'est donc une silice hydratée (**Hamdi, 1998**).

Elle est souvent associée à des impuretés d'oxydes minéraux, (oxydes alcalins, alcalinoterreux, de fer et d'aluminium) de matières organiques et d'argiles de types bentonite, kaolin(7). La nature et la quantité des impuretés sont très variables entre les gisements et dépendent des conditions de sédimentation des terres diatomées (**Venden.Broeck, 1948**).

Les variétés de diatomites contiennent de 2 jusqu'à 13% d'eau.

- La diatomite pure est blanche, mais quand elle contient des impuretés celles-ci l'assombrissent et la rendent gris clair ou blanc jaunâtre.

Ce matériau est poreux, les diatomites sont de tailles et de formes variables ayant des particules avec des diamètres effectifs compris entre 0.75 à 1000 $\mu\text{m}$ , mais la plupart ont un diamètre compris entre 50et100 $\mu\text{m}$ .la densité globale de la diatomite en poudre varie de 112 à 320Kg/m<sup>3</sup>.

- La conductivité thermique de la diatomite est faible et elle augmente avec la présence d'un pourcentage élevé d'impuretés et avec une densité élevée.

Le point de fusion dépend de la pureté, pour un matériau pur, sa valeur est 1430°C, valeur proche de celle de la silice pure. L'ajout de certains agents tels que la soude abaisse le point de fusion.

#### 1.2.4. Particularité de la diatomite

La diatomite est une roche généralement blanche presque exclusivement constituée de silice sous sa forme hydratée d'opale  $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ . Lorsqu'elle est pure, cette roche est très légère : à l'état sec, elle flotte sur l'eau (assez peu de temps, il est vrai, car, très poreuse, elle s'imbibe rapidement).

La diatomite, très friable, se résout facilement en poussière. Un peu de cette poussière entre lame et lamelle et l'on voit que cette roche, décidément peu banale, est constituée de corpuscules aux formes régulières.

Deux milieux sont particulièrement favorables à cette pullulation, tous deux générateurs de lacs aux eaux riches en silice : le milieu volcanique et le milieu glaciaire. Cependant, seul le premier apparaît susceptible de conduire à des diatomites suffisamment pures, les sédiments glaciaires étant généralement très chargés en argiles et en ultrafines détritiques et, de fait, la quasi totalité des gisements de diatomites d'intérêt industriel sont en relation avec le volcanisme continental (**Géologues, 2001**).

#### 1.2.5. Domaine d'application

Avec les milliers de tonnes commercialisées par an, les diatomites sont des matériaux très convoités vu les divers domaines de leur application :

✓ **Filtration** : leur pouvoir filtrant leur vient de leur grande porosité et leur structure insoluble et non compressible. Les diatomites sont utilisées dans la filtration des jus, la bière, le raffinage du sucre, etc... (**Ryachi et Benchikhi, 1998 ; Wells, 1975 ; Bend et al, 1999**).

✓ **Renforcement** : ces produits sont souvent utilisés comme charge renforçante des polymères. Dans la fabrication des matériaux composites, la peinture... (**Toufik et al, 2000**).

✓ **Purification** : grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont employées comme adsorbants industriels. Dans la purification de solvants et la clarification de l'eau (**Culver, 1975**).

✓ **Supports de chromatographie** : grâce à leur faible surface spécifique et leur grande ouverture des pores ainsi que la facilité de désactiver leur surface chimique les diatomites sont très utilisées en chromatographie en phase gazeuse (**Cummins, 1936 ; Akyuz, 1987**).

✓ **Supports de catalyseurs** : les diatomites possédant une activité des sites actifs superficiels et une résistance thermique elle est par conséquent employée comme support de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions sévères en température et en pressions (**Hamdi et Kessaissia, 1996**).

Les diatomites sont aussi utilisées dans d'autres domaines : matériaux de construction, agriculture, pharmacie, militaire...

## 2. Généralités sur les colorants

### 2.1. Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques.

Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores. Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Certains radicaux chimiques, les auxochromes **Tableau (1)**, fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support (**Encarta, 2005**).

**Tableau (1) :** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, qui sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou des insectes et des mollusques, les plus importants sont l'indigo, le pourpre et la garance, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques.

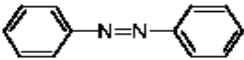
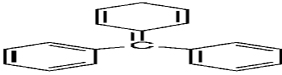
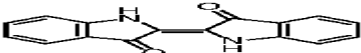

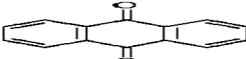
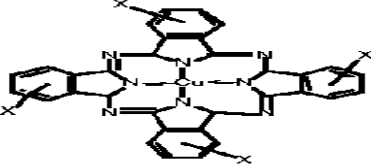
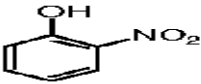
## 2.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

### 2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore, les différentes catégories sont mentionnées dans **Tableau (2)** (DEPA, 2000 ; Bauer *et al*, 2001; Pagga et Brown, 1986 ; Stolte et Vieth, 2001; Moncada *et al*, 1991 ; Nestmann *et al*, 1979 ; Kornbrust et Barfknecht, 1985).

**Tableau (2) :** La structure chimique de différents types de colorants

Colorant	Structure chimique
azoïque	
triphénylméthane	
indigoïde	
xanthine	
anthraquinonique	
phtalocyanine	
nitrés et nitrosés	

### 2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation (Hoffmann, 1995). Celle-ci est de force variable selon que la liaison

colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes :

**Les colorants acides ou anioniques** (Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates), **Les colorants basiques ou cationiques** (sont des sels d'amines organiques), **Les colorants développés ou azoïques insolubles** (Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque), **Les colorants de cuve** (Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline), **Les colorants réactifs** (contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine), **Les colorants directs** (sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres), **Les colorants à mordants** (contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile), **Les colorants dispersés** (sont très peu solubles dans l'eau, sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture) (Universalis, 1997 ; Donzé, 1988).

### 2.3. Pollution des eaux par les effluents des industriels de textiles :

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues, la coloration des effluents des usines textiles est principalement due à la présence de colorants résiduels non fixés aux fibres durant le procédé de teinture. Ces rejets de nature organiques sont des polluants de notre environnement. Cependant, La présence de colorants dans l'eau peut être toxique pour la vie aquatique, car ils interfèrent sur la transmission de la lumière du soleil dans l'eau réduisant ainsi l'activité photosynthétique (Zawlotzki Guivarch, 2004).

La présence de colorant dans l'eau peut aussi engendrer le phénomène d'eutrophisation conduisant à la prolifération anarchique des plantes aquatiques, l'épuisement des réserves d'oxygène des eaux profondes, et des modifications dans la composition chimique de l'eau (Donzé, 1988).

Les colorants organiques synthétiques sont des composés qui présentent une grande résistance à la biodégradation, leur accumulation dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvaises odeurs, de prolifération bactérienne et de coloration, en effet la présence des colorants en concentration très faibles dans l'effluent moins de 1mg/l est fortement visible et est considérée indésirable (Noroozi *et al*, 2007).

La majorité des colorants sont de nature toxique et présentent des teneurs en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques. La rupture des liaisons azoïques entraîne la formation d'amines primaires toxiques. L'azote ammoniacal provenant de cette dégradation peut exercer un effet toxique sur les organismes en quelques heures (**Kavitha et Namasivayam, 2007**). De manière générale, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Par ailleurs, il existe trois types de traitement : le traitement physique, chimique et biologique.

■ **Méthodes physiques** : comme la filtration sur membrane où on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse (**Shivaji et al, 2004 ; Taylor et Jacobs, 1996 ; Van Der Bruggen et al, 2003 ; Anselme et Jacobs, 1996**)

■ **Méthode physico-chimique**: comme la coagulation – floculation (**Van Der Bruggen, 2003**)

■ **Méthodes d'oxydation chimiques** : Photocatalyse (**Neyense et al, 2003**)

■ **Méthodes biologiques** : on distingue le traitement aérobie et le traitement anaérobie ;

Ainsi que l'adsorption où le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur. Mais présente des inconvénients du point de vue économique d'où l'intérêt de notre étude avec la diatomite.

### 3. L'adsorption

#### 3.1. Définition

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux natures différentes :

✓ **Chimiosorption** où les énergies d'interaction sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

✓ **Physiosorption** où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 kJ). Il n'y a pas de formation de liaisons. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (**Couderc, 2002 In Errais, 2011**).

#### 3.2. L'adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans laquelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant (**In Bensalem, 2010**).

La quantité adsorbante est déterminée par la relation suivante :

$$Q_a = (C_0 - C_e) V / m \quad (1)$$

**Q<sub>a</sub>** : quantité adsorbée (mg.g<sup>-1</sup> ou mol.g<sup>-1</sup>) ; **V** : volume de la solution (l) ; **m** : masse d'adsorbant (g) ; **C<sub>0</sub>** : concentration initiale de l'adsorbat (mg l<sup>-1</sup>) ; **C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg l<sup>-1</sup>).

Le rendement de fixation est donné par la formule suivante :  $R(\%) = (C_0 - C_e) \times (100/C_0)$

### 3.3. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, Parmi ces modèles, ceux qui sont basés sur la composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant *t* est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant *t* et son état à l'équilibre ; et sur la diffusion où la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire (*In Errais, 2011*).

- Le modèle cinétique pseudo-premier ordre de Lagergreen (1898) basé sur la capacité du solide ; dont l'équation s'écrit comme suit :

$$dQ_t / dt = K_1 (Q_e - Q_t) \text{ sa forme linéaire est } \log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 t / 2,303) \quad (2)$$

**Q<sub>t</sub> (mg/g)** : la quantité adsorbée à temps *t* ; **Q<sub>e</sub> (mg/g)** : la quantité adsorbée à l'équilibre ; **t** : le temps de contact (min), **k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)** : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo-premier ordre. La forme linéarisée de l'équation est obtenue par intégration entre l'instant initial *t* = 0 et l'instant *t*,  $Q = Q_t$ .

- Le modèle cinétique pseudo-second ordre de Ho et Mckay (1998) est décrit par cette équation :

$$dQ_t / dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \text{ sa forme linéaire utilisée est } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

**K<sub>2</sub> (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)** : la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre.

### 3.4. Isothermes d'adsorption

#### 3.4.1. Equilibre d'adsorption

Lorsqu'un fluide s'adsorbe sur un solide, la quantité adsorbée est en fonction de l'étendue de la surface solide accessible aux molécules de l'adsorbat.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celle en phase liquide (ou gazeuse). L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la concentration, et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il est atteint quand la concentration de la solution reste constante lorsque le temps augmente indéfiniment.

#### 3.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

##### • Modèle de Langmuir

Ce modèle est le plus souvent utilisé et sa théorie est basée sur les hypothèses suivantes (**Langmuir, 1918**) :

- ✓ L'adsorption se produit seulement sur des sites spécifiques ;
- ✓ Les sites sont énergiquement homogènes ;
- ✓ Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles ;
- ✓ Seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide L'équation de Langmuir est

$$\text{exprimée par : } Q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Après linéarisation on obtient :  $\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0}$  (4)

Où  $Q_e$  (mg/g) : la quantité de soluté adsorbée ;  $Q_0$  (mg/g) : capacité maximale d'adsorption ;  $C_e$  (mg/l) : concentration de soluté à l'équilibre ;  $b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption.

##### • Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est souvent un bon modèle particulièrement l'adsorption dans le liquide. Ce modèle constitue aussi une distribution exponentielle des sites d'énergies caractéristique des surfaces hétérogènes (Freundlich, 1906).

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante :  $Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$

$$\text{après linéarisation on obtient : } \ln Q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

$K_f$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques, la valeur de  $K_f$ , peut cependant être prise comme capacité relative d'adsorption et  $1/n$  indique l'intensité de la réaction (**Bensalem, 2010**).

### 3.5. Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur. Dans l'adsorption physique, il est égal à la chaleur latente de condensation de l'adsorbat, augmentée de la chaleur de mouillage de l'adsorbant. La chaleur de mouillage n'intervient pleinement que pour les premières molécules adsorbées et l'on constate que la chaleur d'adsorption diminue au fur et à mesure de l'adsorption. Pour finalement se rapprocher de la chaleur de condensation **(Bensalem, 2010)**.

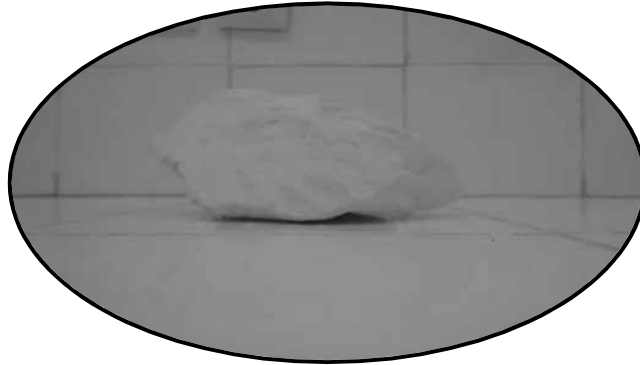
# Matériels et Méthodes



## 2. Procédure Expérimentale

### 2.1. Echantillon diatomitique « diatomite naturelle »

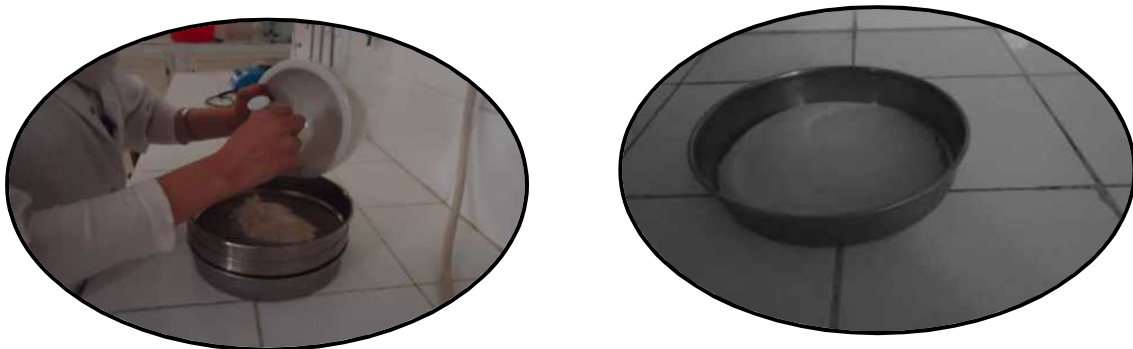
Dans cette étude, on a utilisé comme adsorbant la diatomite naturelle DN mais avant de commencer les manipulations suivantes, on a fait le broyage ainsi que le tamisage (par un tamis d'un diamètre de 80  $\mu\text{m}$ ) de cet échantillon **figures (4, 5, et 6)**.



**Figure (4) :** La diatomite naturelle avant broyage



**Figure (5) :** La diatomite naturelle broyée



**Figure (6) :** La diatomite naturelle tamisée

## 2.2. Le colorant « Bleu de méthylène »

Le bleu de méthylène (Panreac Quimica), colorant cationique, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances d'adsorbants notamment celle du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux.

La formule semi-développée de ce colorant est représentée sur la figure suivante :

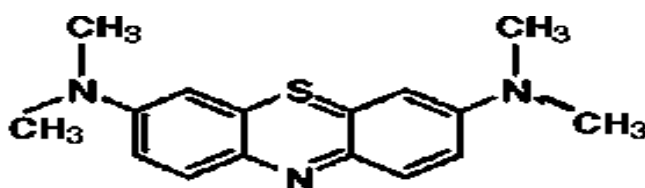


Figure (7) : Structure moléculaire du bleu de méthylène



Figure (8) : Le bleu de méthylène utilisé

Les caractéristiques du Blue de méthylènes sont données dans le tableau suivant :

Tableau (3) : Caractéristiques types du bleu de méthylène utilisé

<b>Apparence</b>	Cristaux de couleur bleu
<b>Formule chimique brute</b>	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
<b>Masse moléculaire</b>	319,85
<b>Etat physique</b>	Solide
<b>Solubilité dans l'eau</b>	40 g/l à 20°C
<b>Longueur d'onde maximale d'absorption</b>	664.5 nm
<b>Origine</b>	Aldrich

### 2.3. Dispositif expérimental

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur la Diatomite naturelle est menée en régime statique en utilisant le dispositif montré sur la figure ci dessous. Ce montage comprend un bain thermostaté dans lequel plongent des mélanges réactionnels (solutions colorées et l'adsorbant) contenus dans des erlenmeyers. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. On effectue des prélèvements de la solution que l'on filtre sous vide pour déterminer la concentration résiduelle du colorant.



Figure (9) : Bain agitateur

#### 2.3.1. Cinétique d'adsorption:

La cinétique d'adsorption sur la diatomite a été réalisée en mettant en contact, par une agitation continue dans un bain thermostaté (Memmert WNB 22) figure ci-dessus muni d'un agitateur mécanique à vitesse variable, pendant des temps variables de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210 et 240 minutes, dans différents erlenmeyers (100 ml), des masses identiques des adsorbants 50mg pesées par une balance **annexe(1)**, avec un volume constant d'une solution du bleu de méthylène de concentration connue **figure (10)**.

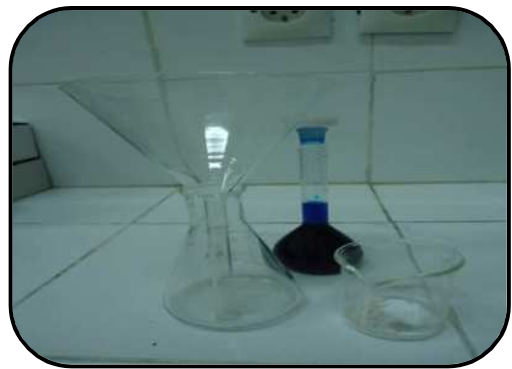


Figure (10) : Les solutions préparées avant agitation

Le surnageant est récupéré après une filtration pour séparer la phase liquide de la phase solide **figure (11)**, ensuite analysé le résiduel par la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible **annexe (2)**.



**Figure (11) :** Les surnageants récupérés

La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément ou encore le pourcentage de l'élément éliminé en fonction du temps.

La cinétique d'adsorption sur la diatomite a été réalisée à une température (25°C) en mettant les solutions dans des erlenmeyers fermés par du papier aluminium et contenant 50ml de solution du bleu de méthylène d'une concentration initiale de 100 mg/l avec une agitation modérée de 120 tr/min.

### **2.3.2. Isothermes d'adsorption**

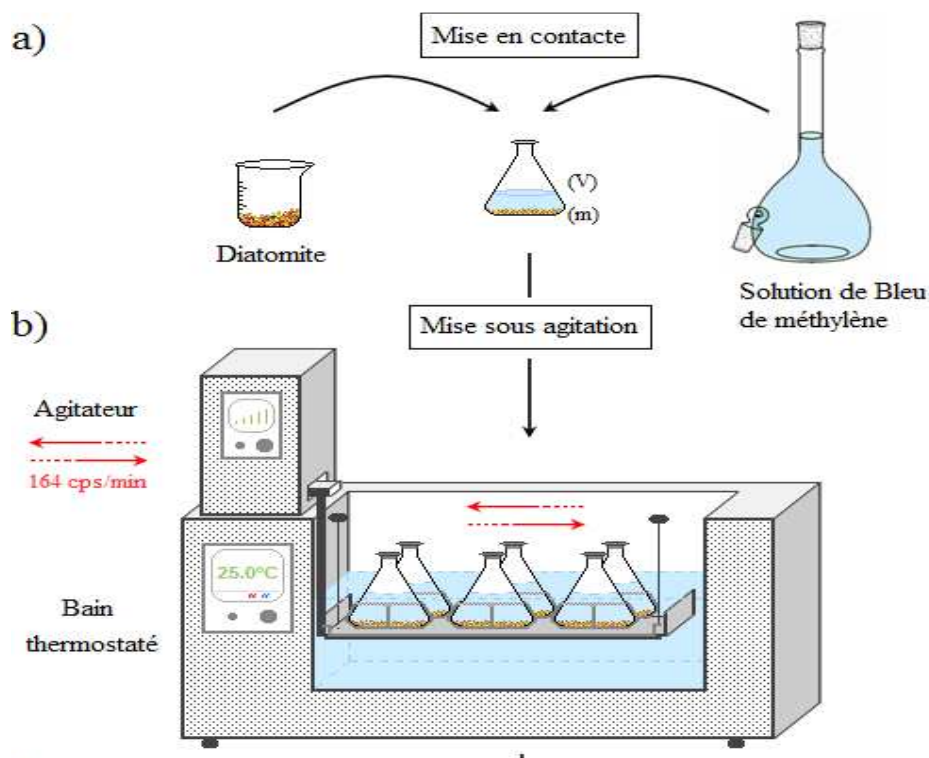
L'isotherme d'adsorption est un rapport entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée par les adsorbants à une température et un pH donné. Donc, elle consiste à mettre en contact pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique, dans différents erlenmeyers, des concentrations croissantes de la solution du bleu de méthylène dans un volume constant, et avec une masse constante du matériau (DN).

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été réalisés comme suit :

nous avons préparé une série de solution du bleu de méthylène dans des erlenmeyers de 100ml, à des concentrations qui sont respectivement 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 et 800 mg/l, que nous avons mis en contact avec une masse de 50mg de la diatomite naturelle (DN). Ces erlenmeyers ont été mis dans un bain thermostaté à une agitation de 120 tr/min pendant un temps d'une heure.

Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène ont été effectuées en régime statique **Figure (12)**. La solution contenant du bleu de méthylène est agitée en présence de l'adsorbant dans un bain thermostaté avec une vitesse d'agitation de 120 tr/min.

Ces expériences ont été effectuées à différentes températures à savoir, 25, 35 et enfin 45°C, pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène par la diatomite naturelle où La température est un facteur important qui régit le phénomène d'adsorption, Fixer la température à 25°C



**Figure (12) :** Dispositif d'adsorption en Batch

Ce mode opératoire est très commode pour déterminer la cinétique d'adsorption, puisqu'il permet d'agiter le flacon placé sur un porte échantillon, et de travailler avec un faible volume de solution.

La vitesse d'agitation pour l'ensemble des opérations a été fixée à 120 oscillations/min pour l'ensemble des manipulations et un pH= 7,12.

Une fois l'adsorption en solution est terminée, les solutions sont par la suite séparées du solide par filtration. Le surnageant est récupéré, est ensuite analysée par un spectrophotomètre UV-Visible.

### 2.3.3. Dosage de la concentration résiduelle

#### • La spectroscopie d'absorption UV-Visible

La Spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse largement appliquée bien adaptée est recommandée pour le dosage des colorants.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de molécules absorbants la lumière selon la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = DO = \log (I_0/I) = \epsilon L$$

Où

**I<sub>0</sub>** : Intensité de l'énergie lumineuse transmise

**I** : Intensité de l'énergie lumineuse émise

**ε**: Coefficient d'absorption atomique

**L**: Longueur de trajet

**C**: Concentration de l'élément à doser

#### • Etalonnage

La spectrophotométrie d'absorption UV-Visible étant une méthode comparative, elle implique un étalonnage dont les résultats dépendant de la représentativité des solutions étalons par rapport aux inconnues. La gamme d'étalonnage doit autant que possible être comprise autour des valeurs des concentrations des échantillons à doser. La mesure de la densité optique de ces solutions étalons permet d'établir une courbe des densités optiques en fonction des concentrations connues de la molécule du bleu de méthylène pris en compte. Les concentrations résiduelles sont déduites de cette courbe.

#### ▪ Préparation de la solution mère

Dans un premier temps on a Pesé 1 g du bleu de méthylène, puis on a Versé cette masse dans une fiole de 1 litre, ensuite on a ajouté de l'eau distiller avec agitation jusqu'au trait de jauge, et on a terminé par la Conservation de cette solution à l'abri de la lumière.

#### ▪ Préparation de la solution fille

A partir de la solution mère, on a préparé les solutions filles **figure (13)** des concentrations données comme suit :

Concentration solutions filles (mg/l)	1	2,5	5	20
Volume fiole de la solution fille (ml)	100			
Volume à prélever de la solution mère (ml)	0 ,1	0,25	0,5	2
Concentration mère (g/l)	1			
Volume fiole de la solution mère (ml)	1000 (1 litre)			

Après on a mesuré l'absorbance de chaque solution fille en spectrophotométrie avec une longueur d'onde  $\lambda = 664.5 \text{ nm}$ , pour Tracer la courbe d'étalonnage « l'absorbance **ABS** en fonction de la concentration **C mg/l** » Annexe (3).



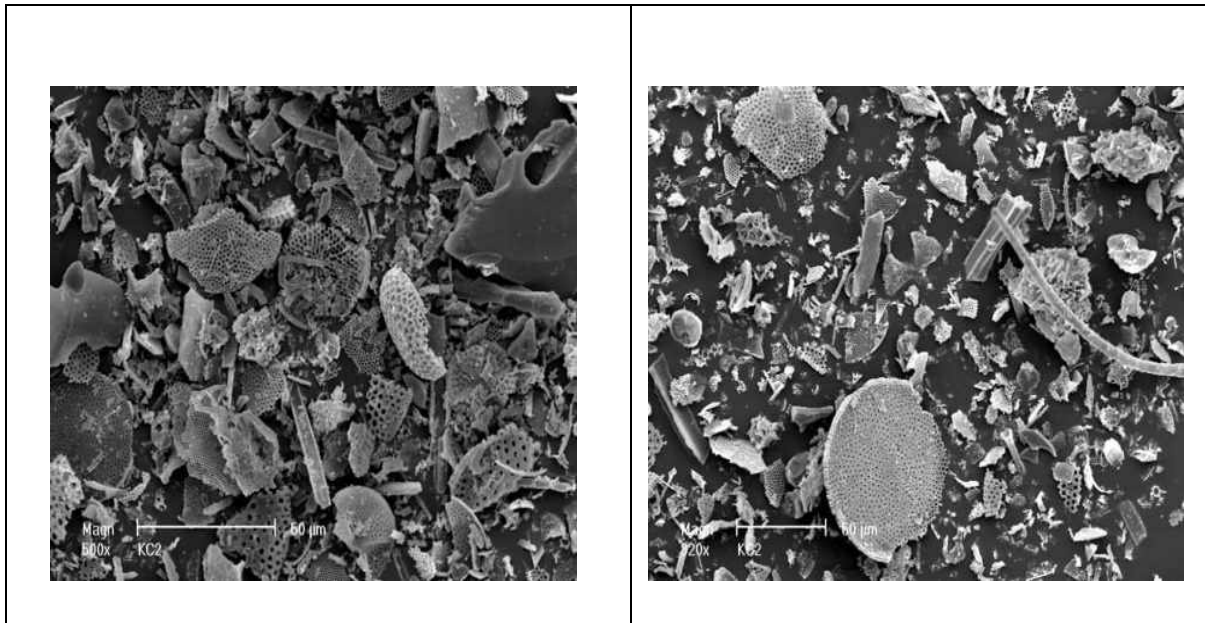
**Figure (13) :** Les solutions filles préparées

# Résultats et Discussion

## 1. Caractérisation des échantillons diatomitiques

### 1.1. Densité en diatomées

Les images en microscopie électronique à balayage obtenues par un microscope de type Philips XL30 **figure (14)** ont permis d'affirmer que les échantillons de sédiments prélevés sont très riches en diatomées (**Hamdi, 2012**).



**Figure (14) :** Images montrant la densité en diatomées dans le sédiment prélevé.

En effet, la teneur en diatomées est visiblement très dense sur les images MEB de faible agrandissement. La teneur d'un sédiment de richesse moyenne est de l'ordre de  $40 \cdot 10^6$  frustules/gramme, celle d'un sédiment le plus riche est de  $300 \cdot 10^6$  frustules/gramme.

Nous observons par ailleurs que les formes des diatomées sont souvent brisées mais leurs structures restent très bien conservées.

En plus des diatomées, on a trouvé dans la plus part des échantillons des phytolithaires d'aspects variés, concrétion siliceuses élaborées à l'intérieur des cellules épidermiques de certains macrophytes fossiles **figure (15)**.



**Figure (15) :** Image montrant certains macrophytes fossiles

### 1.2. Composition chimique de la diatomite

La composition chimique établie par diverses analyses de cette matière première est donnée par **Tableau (4)**. Il ressort de la composition chimique que de la diatomite naturelle est composée essentiellement de silice avec impuretés de type CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le CaO se distingue par une teneur élevée de l'ordre de 11%.

**Tableau (4) :** Composition de la Diatomite Naturelle (**Hamdi, 2012**)

Composition Chimique (%)	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
<b>Diatomite</b>	74,41	11,09	2,48	1,29	1,34	0,62	0,59	0,21

### 1.3. Caractéristiques type de la diatomite utilisée

Les propriétés physico-chimiques types de la diatomite sont rassemblées dans **Tableau (5)**.

**Tableau (5) :** Caractéristiques types des échantillons diatomitiques (**Hamdi, 2012**)

Caractéristiques types	Diatomite
Humidité	7,23
pH	8,21
S,(m2/g), BET	22
Vp, (cm3/g)	1,168

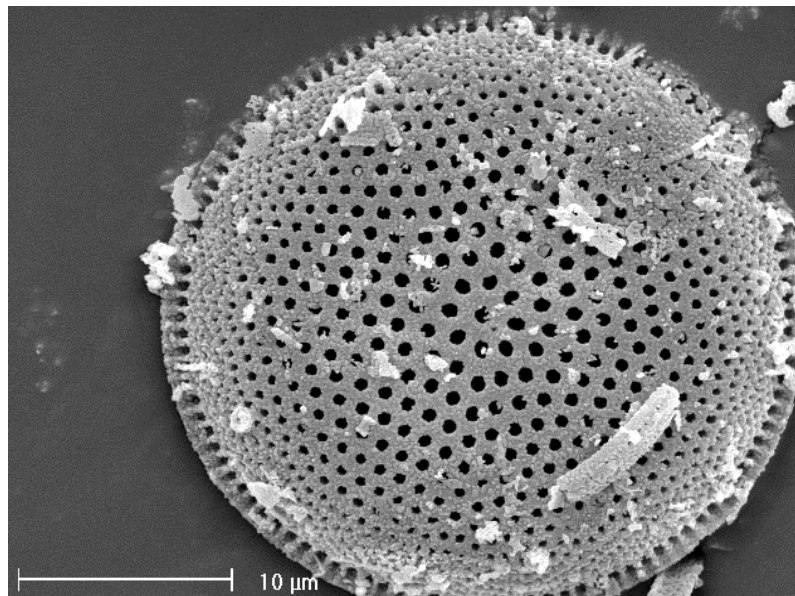
#### 1.4. Caractéristiques texturales et morphologiques

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser la texture poreuse d'un solide divisé. Citons l'adsorption de gaz ou de liquide purs, la diffractométrie des RX et les techniques d'observations (MEB, AFM, ...).

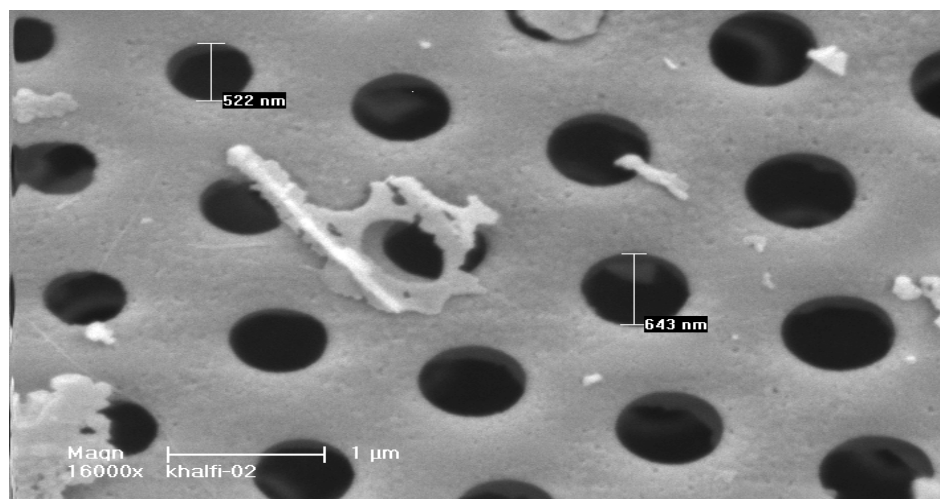
La forme des matrices poreuses sont toutes circulaires comme elle le montre l'image de la **figure (16)**.

La surface géométrique est macroporeuse. On peut distinguer 3 grandes catégories de pores **figure (17)** :

- Pores de forme circulaire homogène, uniforme et régulière dans la matrice poreuse de diamètre allant de 500 à 2000Å
- Pores de forme circulaire hétérogène et irrégulière dans la matrice
- Pores sous forme de filtre de structure régulière et uniforme dans la matrice de diamètre inférieure à 500 Å
- Pores cylindriques de structures homogènes



**Figure (16) :** matrice poreuse type de la diatomite (**Hamdi**)

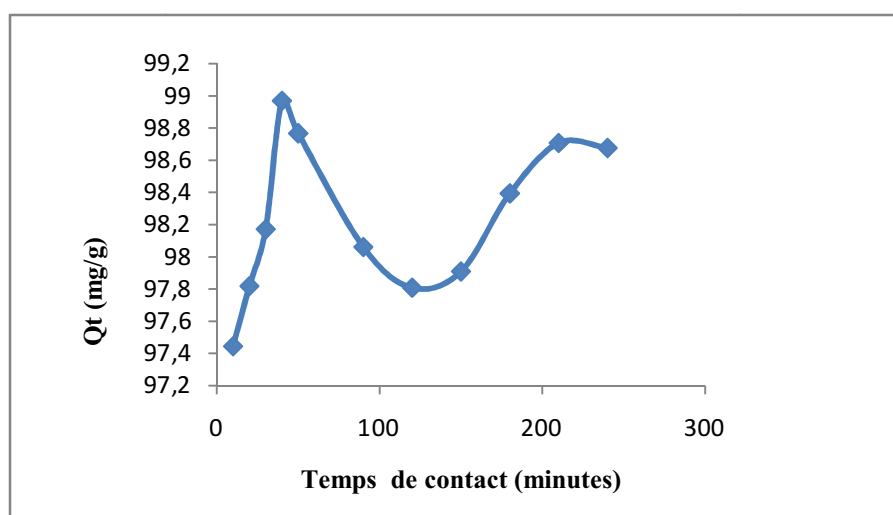


**Figure (17) :** la forme de pores d'une diatomite

## 2. L'élimination du colorant par adsorption sur la diatomite

### 2.1. Cinétique d'adsorption de la diatomite naturelle

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène par la diatomite naturelle est représentée sur la figure ci-dessous **figure (18), Annexe (4)**. Cette courbe a permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.



**Figure (18) :** La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite (DN)

Où  $Q_t$  représente la quantité de bleu de méthylène adsorbé au temps  $t$  en (mg/g).

A partir de cette figure, nous constatons une augmentation rapide de la quantité adsorbée en fonction de la durée de contact avec le colorant jusqu'à une valeur maximale proche à 99 mg/g pendant les premières 40 minutes. Au bout de cette période, on remarque la grande affinité entre le bleu de méthylène et la diatomite.

Ensuite, on enregistre une régression de la quantité adsorbée à partir de 50 minutes jusqu'à 120 minutes avec une valeur de 97,80 mg/g, ce qui est dû probablement à un relargage du colorant ou une erreur de manipulation ;

Durant la troisième heure, on remarque que la quantité adsorbée s'accroît à nouveau jusqu'à 210 minutes, puis elle s'adoucit un peu à 240 minutes, pour la compensation du pallier d'adsorption.

Cependant, la cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants après un certain temps (**Dinçer et al, 2007 In Bensalem, 2010**).

## 2.2. Modélisation de la cinétique.

Afin de comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant, d'évaluer les performances de l'adsorbant et le taux potentiel qui contrôle les étapes tel que le transfert de masse et les réactions chimiques, la cinétique du bleu de méthylène sur la diatomite est examinée en utilisant deux modèles différents : le pseudo-premier ordre, et le pseudo-second ordre. La conformité entre les données expérimentales et les valeurs prévues des modèles est exprimée par le coefficient de corrélation où la valeur relativement élevée de  $R^2$  indique que le modèle performant décrit la cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène.

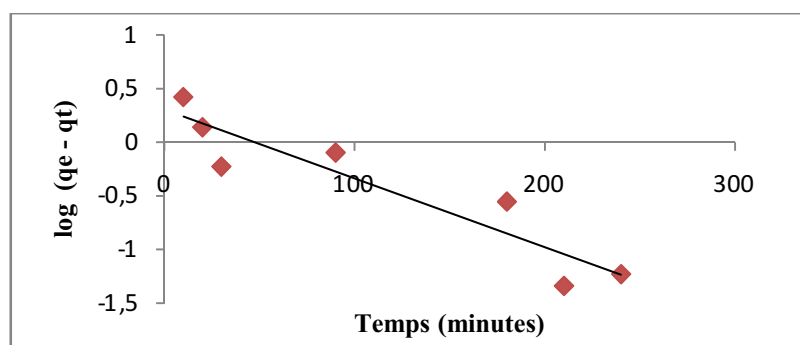
### 2.2.1. Modèle pseudo-premier ordre

L'équation linéaire pseudo-première ordre est décrite comme suit :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 t / 2,303) \quad (2)$$

$Q_t$  (mg/g) : la quantité adsorbée à temps  $t$  ;  $Q_e$  (mg/g) : la quantité adsorbée à l'équilibre ;  $t$  : le temps de contact (min),  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo-premier ordre.

On a pu déterminer la constante  $K_1$  à partir de la pente de la courbe,  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps d'agitation **figure (19)**.



**Figure (19) :** La courbe cinétique du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle

De ce fait, le tableau ci-dessous représente les valeurs  $K_1$ , la capacité d'adsorption à l'équilibre  $Q_e$  ainsi que le coefficient de corrélation correspondant  $R^2$ .

**Tableau (6) :** Paramètres obtenus par le modèle pseudo première ordre de l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle à 25°C.

	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$
<b>Bleu de méthylène / Diatomite</b>	0,0138	2,96	0,867

La faible valeur du coefficient de corrélation obtenue, indique que ce modèle n'ajuste pas la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle. Ce résultat est corroboré par la différence de valeurs entre  $Q_e$  expérimentales et celles calculées par le modèle. On peut conclure que l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite n'est pas régie par le modèle de pseudo-premier ordre.

Boyd et *al*, 1947 suggèrent que si la diffusion à travers le film est l'étape contrôlant la vitesse d'adsorption, la pente de la courbe est inversement proportionnelle par rapport à la taille des particules de l'adsorbant, de l'épaisseur du film et avec le coefficient de distribution  $K_1$ . Si l'étape contrôlant la vitesse de sorption est un échange chimique, la pente est indépendante de la concentration de l'adsorbat dans la solution et de la température (Bensalem, 2010).

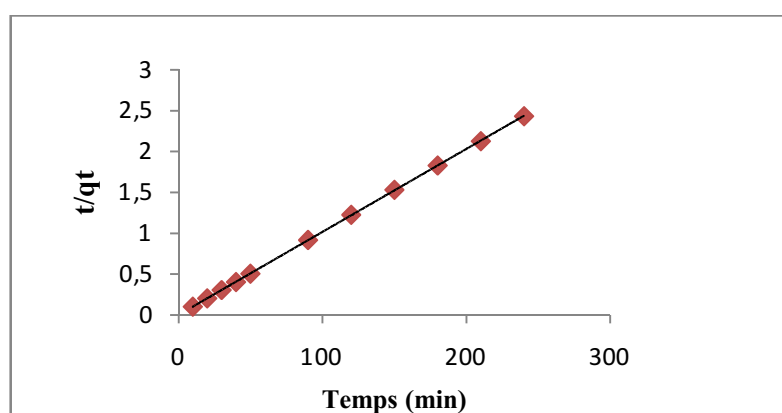
### 2.2.2. Modèle pseudo-second ordre

Les données expérimentales ont été également testées par le modèle cinétique pseudo-second ordre qui est donné sous la forme suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

$K_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) : la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre

La pente de la courbe linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  de ce modèle de l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle **figure (20)** nous a permis de déterminer la constante  $K_2$  du pseudo-second ordre. Les valeurs de  $K_2$ ,  $Q_t$ ,  $R^2$  sont montrés dans **Tableau (7)**.



**Figure (20)** : Cinétique du modèle pseudo-second ordre de l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle

**Tableau (7)** : Paramètres obtenus par le modèle pseudo première ordre l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle à 25°C.

	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$Q_e$ (mg/g)	$R^2$
<b>Bleu de méthylène / Diatomite</b>	0,5	100	1

La valeur du coefficient de corrélation de ce modèle est égale à 1, ce qui montre que ce modèle ajuste très bien la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle avec un rendement de 100%. Ce résultat est confirmé aussi par les valeurs de  $Q_e$  calculés qui s'accordent parfaitement avec les valeurs expérimentales.

L'applicabilité de la cinétique du modèle pseudo-second ordre, suggère que l'implication des réactions chimiques est le principal facteur qui contrôle le processus tout au long de l'étape d'adsorption (Aslıhan Gücek et al., 2005; Ho and Mckay, 1998). Le même

phénomène a été aussi observé dans l'adsorption du bleu de méthylène sur pyrophyllite (Ashhan Gücek et al., 2005) et perlite (Dogan et al., 2004).

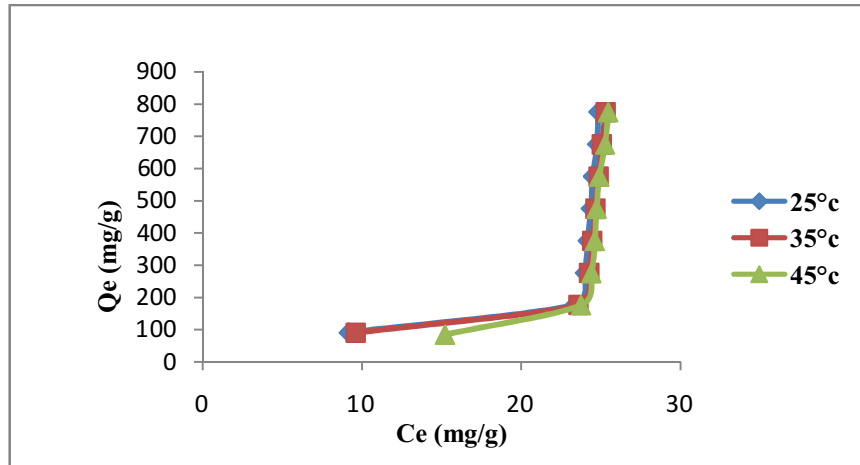
Selon le modèle pseudo-second ordre, le taux d'adsorption  $dq/dt$  est proportionnel au deuxième ordre de  $(q_e - q_t)$ . Puisque la diatomite dans nos essais a une capacité d'adsorption très élevée  $Q_e$ , le taux d'adsorption devient très rapide et les temps d'équilibres sont courts (Ming-Shen Chiou et al., 2003) si le temps d'équilibre court est combiné avec la grande capacité d'adsorption indique la grande affinité entre le colorant et la diatomite.

En outre, certains auteurs montrent que le modèle pseudo-second ordre est beaucoup plus adapté que le modèle pseudo-premier ordre (AL-Futaisi et al., 2007).

### 2.3. Isotherme d'adsorption

La relation entre la quantité d'une substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à température constante et de sa concentration dans la solution à l'équilibre est appelée isotherme d'adsorption.

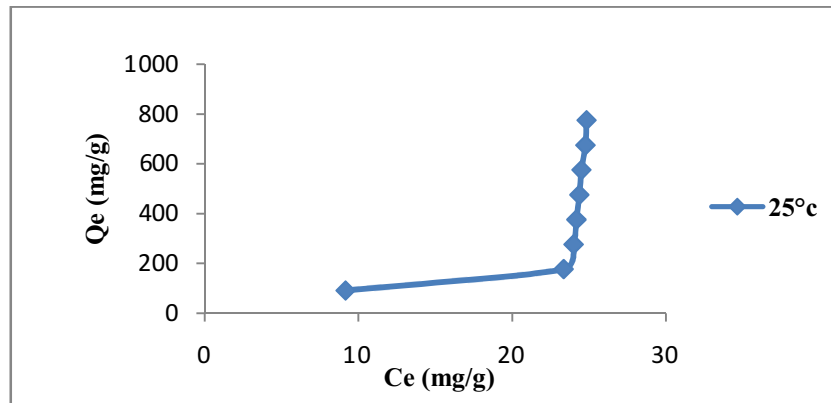
L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle a des différentes températures à 25, 35, et 45°C sont montrées dans la figure ci-dessous.



**Figure (21) :** Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite à 25, 35, 45°C  
 $Q_e$  (mg/g) : la quantité de soluté adsorbée ;  $C_e$  (mg/l) : concentration de soluté à l'équilibre

Les résultats obtenus indiquent que l'effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite est très faible. Ceci peut être interprété par l'adsorption physique qui diminue avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, on remarque que la concentration du colorant éliminée par la diatomite naturelle augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Nous avons représenté sur **la figure (22)** l'isotherme d'adsorption du colorant « bleu de méthylène » sur la diatomite à 25°C.



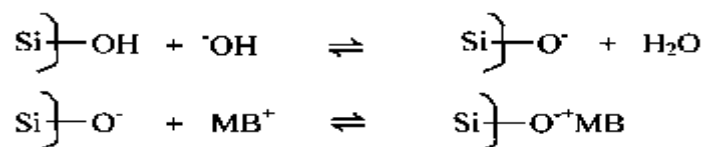
**Figure (22) :** L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite à 25°C

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption du colorant sur la diatomite présente une allure répartie en deux branches : une augmentation légère de la capacité d'adsorption aux faibles concentrations suivies d'une croissance impressionnante de la capacité d'adsorption aux fortes concentrations du polluant jusqu'à atteindre 800 mg du polluant par g de la diatomite.

Il est à noter l'absence sur les isothermes d'adsorption d'un palier de saturation, phénomène observé dans une grande partie des adsorbants naturels.

Cette capacité d'adsorption particulière du bleu de méthylène peut être expliquée par la porosité extrêmement élevée de la diatomite de l'ordre de 80% qui exerce un fort pouvoir sorptionnel vis-à-vis de ce colorant. On peut admettre dans ce système qu'il y a une conjugaison de deux phénomènes : adsorption et absorption

La surface composée principalement de groupements silanol peut exercer de fortes liaisons dipôle-dipôle avec la molécule chargée du bleu de méthylène comme il est indiqué par les réactions suivantes:



## 2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

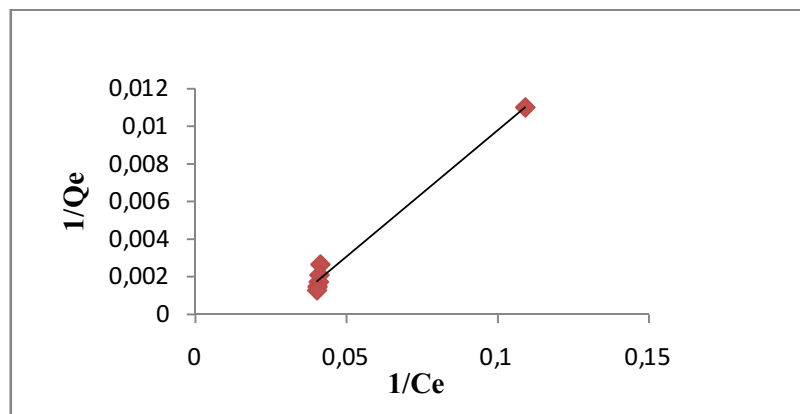
### 2.4.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est fondé sur l'hypothèse que le maximum d'adsorption correspond à une saturation monocouche de solutés sur la surface de l'adsorbant. La forme linéaire de ce modèle est décrite comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (4)$$

Où  $Q_e$  (mg/g) : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre ;  $Q_0$  (mg/g) : capacité maximale d'adsorption ;  $C_e$  (mg/l) : concentration de soluté à l'équilibre ;  $b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption.

Le tracé de la courbe  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$  de ce modèle de l'adsorption du colorant sur la diatomite **figure (23)** nous a permis de déterminer la constante de langmuir  $b$  ainsi que la quantité maximale d'adsorption ou la capacité ultime d'adsorption et le coefficient de corrélation. Toutes ces valeurs sont présentées dans **le tableau (8)**.



**Figure (23)** : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite selon le modèle linéaire de Langmuir à 25°C

**Tableau (8)** : Paramètres de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite naturelle selon les deux modèles de Langmuir et de Freundlich à 25°C

	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	Qm (mg/g)	b	R <sup>2</sup>	K f	n	R <sup>2</sup>
<b>Bleu de méthylène / Diatomite</b>	333,33	0,022	0,906	1,462	0,538	0,908

La capacité ultime  $Q_0$  estimé à 333 mg/g démontre que la diatomite a un fort pouvoir adsorbant vis-à-vis des colorants.

$Q_0$  est la quantité maximale d'adsorbat qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir  $b$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

#### 2.4.2. Modèle de Freundlich

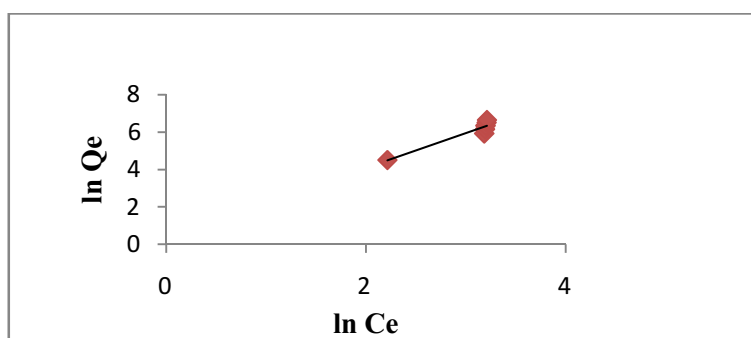
L'isotherme de Freundlich représente la relation entre la quantité adsorbée du colorant par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

La forme linéaire du modèle de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (5)$$

$K_f$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques, la valeur de  $K_f$  peut cependant être prise comme capacité relative d'adsorption et  $1/n$  indique l'intensité de la réaction

Les constantes  $K_f$  et  $n$  de Freundlich sont déterminées à partir de la pente de la courbe linéaire de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  de ce modèle de l'adsorption du colorant sur la diatomite **figure (24)**.



**Figure (24)** : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la diatomite selon le modèle linéaire de Freundlich à 25°C

D'après les valeurs acquises du coefficient de corrélation qui sont très proches des deux modèles de Freundlich et de Langmuir qui sont respectivement 0,908 et 0,906 ; et d'après les constantes des deux modèles, on constate que ces derniers ajustent l'adsorption du colorant «bleu de méthylène» sur la diatomite naturelle. Donc les deux isothermes adaptent correctement les données expérimentales.

Cette constatation montre que les deux modèles peuvent être appliqués où il y a formation de deux types de surfaces monocouche et multicouche avec la présence des deux types de sites (hétérogènes et homogènes énergiquement).

### 3. Comparaison avec d'autres adsorbants

Rappelons que la capacité d'adsorption maximale  $Q_0$  correspond au recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant, qui est supposée être homogène en termes d'énergie. Elle détermine la quantité maximale de solutés retenue par gramme de matériau sec, en supposant que tous les sites du matériau participent efficacement à l'adsorption. Elle diffère de la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $Q_e$ ) qui détermine la quantité de solutés retenus par gramme de l'adsorbant sec lorsqu'il n'y a plus d'interaction entre les sites d'adsorption du matériau et les solutés dans la phase liquide et vice-versa.

À cet égard, nous avons effectué une étude comparative des capacités d'adsorption maximales prédites au moyen du modèle de Langmuir ( $Q_m$ ) et des temps d'équilibre ( $t_{eq}$ ) qui prennent en compte la vitesse de fixation, et ce entre la diatomite et d'autres adsorbants usuels, de type charbon actif, zéolite et autres, testés à l'état natif dans des conditions opératoires presque similaires aux nôtres voir **Tableau (09)**. Cette confrontation permettra de faire ressortir l'intérêt de notre adsorbant pour le traitement des eaux.

Nous constatons globalement que les capacités et les vitesses d'adsorption de ce colorant « bleu de méthylène » sur les divers supports considérés sont très variables. Il ressort de la comparaison des données, que du point de vue des capacités d'adsorption, la diatomite présente le plus fort pouvoir décolorant nettement supérieur aux autres adsorbants.

En conclusion, cet adsorbant peut être utilisé comme moyen de décoloration de certains rejets industriels colorés.

**Tableau (09) :** Capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur différents adsorbants

Adsorbant	Capacité d'adsorption (mg/g)	Auteur
Charbon actif	19.59	Faust et al., 1959
Beech sawdust	52.7	Witek-Krowiak et al., 2010
Ghassoul	290	Elass et al., 2010
Perlite	162.3	Stephenson et Sheldon, 1996
Pyrophyllite	70.42	Al-Degs et al., 2000
Zéolite	53.1	Stephenson et Sheldon, 1996

**CONCLUSION**

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la thématique de recherche « valorisation des matières premières de type silicatées. ». Il a comme objectif la valorisation d'un sédiment de diatomées fossiles de la région de Sig (ouest d'Algérie) dans le domaine de traitement des effluents liquides colorés.

Cette étude nous a permis, en premier, de rappeler l'évolution des propriétés texturales, morphologiques, minéralogiques et physico-chimiques de cette matière première avant et après application de carbonisation de sa surface et ce par utilisation de plusieurs techniques d'investigation.

Ce sédiment est caractérisé par une grande densité en frustules de diatomées de forme centriques et pennées aux quelles il est associé des impuretés de type phytolithaires. Les espèces de diatomites fossiles identifiées sont toutes centriques et d'origine marine. Ce sédiment diatomitique (DN) est formé principalement de la silice quartzeuse associée aux carbonates sous forme de la calcite et de la dolomite sans aucune trace d'argile et doté d'une grande porosité de l'ordre de 70%.

Le test de décoloration de cette matière première vis-à-vis d'une molécule modèle bleu de méthylène en régime statique et dans des conditions thermodynamiques et cinétiques données a montré que cette dernière est dotée d'un pouvoir décolorant exceptionnel (Capacité ultime est de l'ordre de 333 mg/g).

Enfin, il est important de noter que ce modeste travail expérimental a été réalisé durant une période très courte de 25 jours mérite d'être complété et ajusté par un certains nombre d'expérimentation telles que l'effet du pH, de la force ionique et de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'élimination.

# BIBLIOGRAPHIE

- Akyuz S et Akyuz T, 1987.** Inclusion Phenom, 5(2), 259.
- Al-Degs Y, Kharaisheh M A M, Allen S J, Ahmad M N, 2000.** Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. – Water Res.34: 927-935.
- Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R, 2007.** Aspects of cationic dye molecule adsorption to polygorskite, desalination 214/ 327-342.
- Anselme C et Jacobs E P, 1996.** Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, p. 401-1087.
- Bauer C, Jacques P, Kalt A, Photochem J, 2001.** Photobiology. A,chem. 140,87-92.
- Bend L, Fontainerk T, Khad E C, 1991.** Monatsschr. Brauwiss, (10): pp.44- 3360.
- Bensalem S, 2010.** Elimination du plomb dans l'eau par adsorption sur des diatomées fossiles. Thèse de magister en science de la mer, ENSSMAL (Algérie) : 107p.
- Culver R H, 1975.** Chem. Eng.Prog, 71(12), 51.
- Cummins B, 1936.** Modern Plastics, 13, 57.
- DEPA (Danish Environmental Protection Agency), 2000.** Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- Dogan M, Alkan M, Türkyilmaz A, Özdemir Y, Hazard J, 2004.** Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. Mat. B109: 141-148.
- Donzé J, 1988.** Colorant textiles. Techniques de l'ingénieur, K 350.
- Elass K, Laachach A, Alaoui A, Azzi M, 2010.** Removal of méthylène blue from aqueous solution using Ghassoul, a low- cost adsorbent. *National School of Mineral Industry (ENIM), BP.: 753 Agdal-Rabat, Morocco.*
- Encyclopédie Encarta., collection (2005).**
- Encyclopédie Universalis III, (1997).**
- Errais E, 2011.** Réactivité de surface d'argiles naturelles: etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement. Université de Strasbourg 210p.
- Faust G T, Hathaway J C, Millot G, 1959.** A restudy of stevensite and allied minerals. – Am. Miner. 44: 342-370.
- Freundlich H.M.F, 1906.** Z.Phys.Chem, 57, 385.
- Géologues, Diatomite du Massif Central, 2001,** Le fascicule 130/131 : 186 - 192.
- Gücek A, Sener S, Bilgen S, Mazmancı M A, 2005.** Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. – J. Coll. Interf. Sci.286: 53-60.

**Hamdi B et Kessaissia Z, 1996.** Préparation e supports de catalyseurs à partir d'un Kieselguhr algérien, IVème Colloque Franco-maghrébin sur la catalyse, Lille, Juin.

**Hamdi B, 1998.** Etude physico-chimique de la surface des diatomites, Thèse de doctorat d'état és science .U.S.T.H.B .

**Ho, Y.S and Mckay G, 1998.** Comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. – Trans IChem E. 76B: 332-340.

**Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, Bahnemann D W, 1995.** Environnemental applications of semi-conducteur photocatalysis. Chem.Rev, 95, 69-96.

<http://www.penntybio.com/insectes/terre-diatomee-Kieselguhr.htm>

**Iler R K, 1979.** The Chemistry of silica, Wiley – interscience, New York.

**Kavitha D, Namasivayam C, 2007.** Recycling coir pith, an agricultural solid waste, fort the removal of procion orange from wastewater, Dyes and pigments, 74, 237-248.

**Kornbrust D et Barfknecht T, 1985.** Environ. Mutagen, 7, 101-120.

**Langmuir I, 1916.** J. Am.Chem.Soc, 38, 2221.

**Mansour B, 1991.** La série diatomitique messénienne de Sig : étude systématique des diatomées et implications paléogéographiques. Thèse de Magister, Université d'Oran (Algérie) : 147 p.

**Ming-Shen Chiou, Pang-Yen Ho, Hsing-Ya Li 2003.** Adsorption Behavior of Dye AAVN and RB4 in Acid Solutions on Chemically Cross-Linked Chitosan Beads. – J. Chin. Inst. Chem. Engrs. 34: 625-634.

**Moncada S, Palmer R M, Higgs E A, 1991.** Pharmacol. Rev, 43, 109–142.

**Nestmann E R, Douglas G R, Matula T I, Grant C E, Kowbel D J, 1979.** Cancer Res. 39, 4412-4417.

**Neyense, Baeyens J, Weemaes M, De Heyder B, 2003.** Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage aludge, Journal of Hazardous Materials B1998, 91-106.

**Noroozi B, Sorial G A, Bahrami H, Arami M, 2007.** Equilibrium and kinetic adsorption study of a cationic dye by a natural adsorbent silk worm pupa, Journal of Hazardous Materials, B139, 3520-3527.

**Pagga U, Brown D, 1986.** Chemosphere, 15(4), 479-491.

Pulping Effluent: 1. Removal of Carbon and Turbidity. – Water Res. 30: 781-792.

**Ryachi K, Benchikhi A, 1998.** Characterisation of some materials applied to depollution of waste liquid, Ann.Chim.Sci. Mat, 23, pp.393-396.

**Shivaji S, Ranyana S, Roy D, 2004.** Toxicological effects of malachite green, Aquatic toxicology 66, 319-329.

**Stephenson R J, Sheldon J B, 1996.** Coagulation and Precipitation of a Mechanical.

**Stolte M, Vieth M, 2001.** Acta Endosc, 31 (2),125–130.

**Taylor J S, Jacobs E P, 1996.** Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, p.91-970.

**Toufik H, Mohsine A, Elmorabit M, Elbarouki H, Rizki R, 2000.** Elaboration de nouvelles formulations d'émaux céramiques sans plomb, Ann. Chim.Sci.Mat, pp.119-125.

**Van Der Bruggen B, Lejon L, Vandecasteele C, 2003.** Environ. Sci. Techn, 37(17), 3733-3738.

**Van Der Bruggen B, Lejon L, Vandecasteele C, 2003.** Reuse, Treatment and discharge of concentrate of pressure-driven membrane processes. Environ.Sci.Techn 37, 17, 3733-3738.

**Venden.Broeck, 1948.** La diatomite (kieselguhr), Les diatomées et leurs emplois dans l'industrie, Société des Silices fossiles de France, paris, pp.40-7374.

**Wells A F, 1975.** Structural Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> ed., Clarendon Press, Oxford, p.78.

**Witek-Krowiak A, Mitek M, Pokomeda K, Szafran R G, Modelski S, 2010.** Biosorption of cationic dyes by beech sawdust. The Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology (Poland) Norwida 4/6, 50-373.

**Zawlotzki Guivarch E, 2004.** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton", Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-vallée.

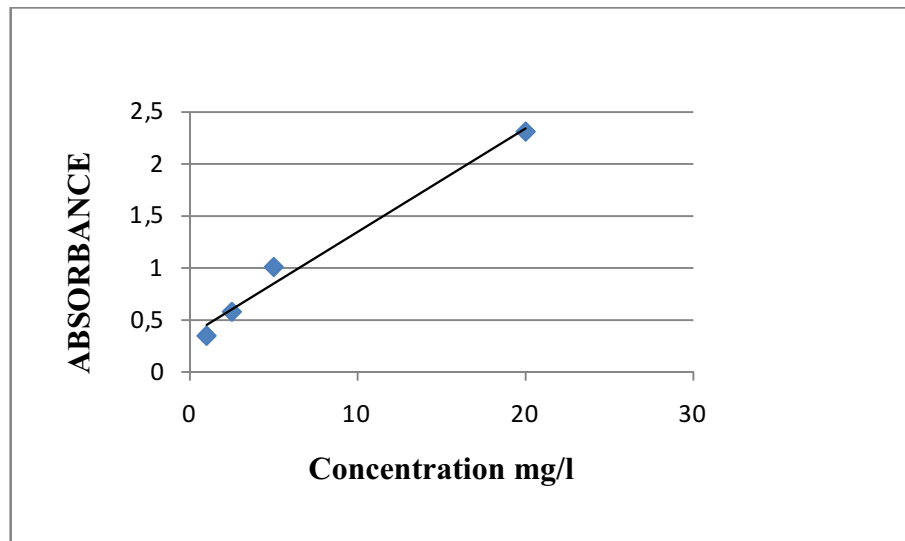
# ANNEXES



**Annexe (1) : La balance**



**Annexe (2) : Appareil de spectrophotomètre UV-VISIBLE**



**Annexe (3) :** La Figure montre le tracé de la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration des solutions filles de bleu de méthylène

erlenmeyers	temps (min)	C résiduelle mg/l	Qe (mg/g)	R%
1	10	2,555555556	97,44444444	97,44444444
2	20	2,181818182	97,8181818	97,8181818
3	30	1,828282828	98,1717172	98,1717172
4	40	1,03030303	98,969697	98,969697
5	50	1,232323232	98,7676768	98,7676768
6	60	2,919191919	97,0808081	97,0808081
7	90	1,939393939	98,0606061	98,0606061
8	120	2,191919192	97,8080808	97,8080808
9	150	2,090909091	97,9090909	97,9090909
10	180	1,606060606	98,3939394	98,3939394
11	210	1,292929293	98,7070707	98,7070707
12	240	1,323232323	98,6767677	98,6767677

**Annexe (4) :** La variation de la quantité adsorbée Qe et le rendement R en fonction du temps pour les différentes solutions préparées