



## MEMOIRE DE MAGISTER

### Option: Pollution Marine et Ecotoxicologie

Réalisé par

**BENSALEM Soufiane**

**Thème:**

**ELIMINATION DU PLOMB DANS L'EAU PAR  
ADSORPTION SUR DES DIATOMEES FOSSILES**

**Soutenu le 30 / 09/2010 Devant le jury**

Semroud Rachid

Hamdi Boualem

Boucheffa Youcef

Louanchi Ferial

Hamdi-Chernai Safia

Illoul Hassina

Professeur ENSSMAL

Professeur ENSSMAL

Professeur EMP

Maître de Conférences (A) ENSSMAL

Maître de Conférences (A) ENSSMAL

Maître Assistante (A) ENSSMAL

Président

Examinateur

Examinateur

Examinatrice

Rapporteur

Invitée

## Remerciements

J'adresse mes remerciements les plus vifs madame HAMDI Safia directrice de ce mémoire, qui m'a guidé tout au long de ce travail. Je la remercie particulièrement pour ses conseils éclairés dans l'orientation des travaux, ses nombreuses idées, son pragmatisme, ainsi que pour sa disponibilité malgré ces nombreuses préoccupations. Je la remercie aussi de m'avoir fait confiance pour ce travail et d'avoir largement participé à ma formation scientifique. Qu'il trouve ici, l'expression de mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier vivement monsieur SEMROUD Rachid, Professeur à l'école nationale des sciences de la mer l'aménagement du littoral (ESSMAL). Merci d'avoir accepté la présidence du jury, cela est un grand honneur pour moi.

Ma reconnaissance s'adresse également à :

- Monsieur BOUCHEFFA Youcef, professeur à l'école militaire polytechnique (EMP), Merci d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

- Monsieur HAMDI Boualem, professeur à l'école nationale des sciences de la mer l'aménagement du littoral (ESSMAL), responsable de la post-graduation pollution marine et écotoxicologie. Merci d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail. Je vous remercie également pour tous vos conseils, votre générosité, votre aide précieuse et votre gentillesse. Je vous suis profondément reconnaissante.

- Madame LOUANCHI Ferrial, Maître de conférences l'école nationale des sciences de la mer l'aménagement du littoral (ESSMAL). Merci d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.

Mes remerciements vont également aux ingénieurs et techniciens de L'ESSMAL : MEKKI, YUCEF, IDDALIA, FARIZA ET JAMEL.

Je remercie plus particulièrement Madame ILLOUL Hassina, Maître Assistante (A) à l'ESSMAL pour ses encouragements et sa gentillesse.

Mes remerciements s'adressent à l'équipe de laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSCMulhouse, France pour l'aide qu'il nous a apporté pour la caractérisation de nos échantillons.

Ma plus profonde gratitude s'adresse à mes très chers parents sans les quels je ne serai pas là, merci pour votre soutien moral, votre amour, votre disponibilité sans. Je ne vous remercierai jamais assez pour tous ce que vous avez fait pour moi et pour tous vos sacrifices. Que DIEU vous protège.

ملخص:

تم خلال هذه الدراسة بإزالة الكربونات للدياتوميت (DT) وتفحيم سطح مستحاثات الدياتوميت (DM) وذلك بغرض دراسة فعالية هذه التغيرات في عملية الإدمصاص مقارنة بالدياتوميت في الحالة الطبيعية (DN).

كما تم أيضا دراسة تطور الغشاء السطحي، مرفولوجيا وكيميائيا وفزيوكيميائيا لمادة الدياتوميت (DN) والدياتوميت المعالجة بالحمض (DT) والمادة المركبة الدياتوميت/كربون (DM). وقد أظهرت النتائج أن مادة الدياتوميت تحتوي على نسبة كبيرة من كربونات الكالسيوم  $CaCO_3$ . المعالجة بالحمض أدى إلى إنتاج مادة (DT) التي تتميز بسطح كله سيليسيا ( $SiO_2$ ) أحادي الطور ذو مسامات كبيرة. بينما المادة المركبة دياتوميت/كربون (DM) فتمتيز بمساحة كبيرة تقدر بـ  $359 \text{ م}^2/\text{غ}$  ذات غشاء كره للماء (surface hydrophobe).

من جهة أخرى قمنا بتجريب هذه المواد لإزالة الرصاص الأيوني في المحلول المائي بطريقة الباتش وتمت مقارنة القدرات الإدمصاصية لهذه المواد في ظروف كيميائية و ترموديناميكية محددة. وأظهرت النتائج أن زمان الاتزان للإدمصاص يقدر بـ 2 ساعة لكل من DT و DN وثلاث ساعات لـ DM.

وبينت النتائج أن الخطوط البيانية لسرعة تفاعل هذه المواد تتطابق مع نظام الدرجة الثانية، كما تم تأكيد تأثير كل من درجة الحرارة و PH المحلول المائي في القدرة الإدمصاصية بالإضافة إلى هذا بينت معادلات تساوي درجة الحرارة لإدمصاص ايونات الرصاص إنها تخضع لنظام لنقموير وان إزالة الكربونات تؤثر سلبا على الإدمصاص وتفحيم سطح الدياتوميت يؤدي إلى ارتفاع القدرة الإدمصاصية.

الكلمات الدالة: الرصاص الأيوني، الإدمصاص، الدياتوميت الطبيعية (DN)، الدياتوميت المعالجة بالحمض (DT)، الدياتوميت/كربون (DM).

## Résumé :

La décarbonatation et la carbonisation de la surface des diatomées fossiles ont été entreprises dans le but de traiter des effluents liquides chargés en métaux lourds. L'évolution des propriétés texturales, morphologiques, minéralogiques et physico-chimiques de la diatomite par l'emploi de plusieurs techniques expérimentales (DRX, IRTF, FX, MEB, densimétrie, porosimétrie) a montré que le sédiment diatomitique a subi des modifications profondes dans sa surface chimique et physico-chimique. En effet, la surface de la diatomite ayant subi un traitement de décarbonatation (DT) est purement silicique, très hydrophile, monophasée et macroporeuse. A l'opposé, la carbonisation de la surface de la diatomite est hydrophobe, carboné et mésoporeux. Par ailleurs, une étude systématique d'adsorption du plomb ionique en solution aqueuse a été menée en batch. Ainsi, nous avons comparé les propriétés sorptionnelles de la diatomite naturelle (DN) et de la diatomite traité (DT) et la diatomite modifié (DM) vis-à-vis du plomb dans des conditions d'équilibres thermodynamiques.

L'examen de la durée de contact sur l'adsorption permis de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption estimé à 2 heures pour DN et DT et de 3 heures pour DM. Les résultats de la modélisation des courbes de cinétiques ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle pseudo deuxième ordre. Par ailleurs, l'étude des isothermes d'adsorption du plomb ionique a permis de mettre en évidence les paramètres influençant le mécanisme de rétention du plomb ionique sur les matrices adsorbante diatomitiques. Il a été confirmé l'influence de la concentration du polluant, le pH et la température du milieu. La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  est régie par le modèle de Langmuir. D'une manière générale, il a été confirmé que la décarbonatation a un effet inhibiteur de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  en milieu aqueux. En revanche, la carbonisation de la surface conduit à un matériau très réactif caractérisé par une forte capacité d'adsorption.

Mots clés: adsorption, élimination, plomb, DN, DT, DM.

## **Abstract:**

The decarbonation and the carbonization of the fossil diatoms surface were undertaken with an aim of wastewater treatment charged of heavy metals. The evolution of the textural, morphological, mineralogical and physicochemical surface properties of the diatomite by use of several experimental techniques (XRD, FTIR, X Fluorescence IRTF, FX, MEB, densimetry and porosimetry) showed that the sediment diatomitic underwent profound changes in its chemical and physicochemical surface. Indeed, the surface of the diatomite having undergone a treatment of decarbonation (DT) is purely silicic, very absorbent, single-phase and macroporous. On the other hand, the carbonization of the surface of the diatomite is hydrophobic, carbonaceous and mesoporous. In addition, a systematic study of adsorption of ionic lead in aqueous solution was undertaken in batch mode. Thus, we compared the sorption properties of the natural diatomite (DN) and the diatomite treated (DT) and the diatomite modified (DM) screw-with screw of lead under thermodynamic equilibrium conditions.

The examination of the contact duration on adsorption allowed to determine the time of equilibrium adsorption estimated at 2 hours for DN and DT and 3 hours for DM. The results of the modeling of the kinetics curves revealed a good correlation of the experimental data with the model pseudo second order. In addition, the study of the adsorption isotherms of ionic lead made it possible to highlight the parameters influencing the mechanism of retention of ionic lead on the diatomitic matrices adsorbent. It was confirmed the influence of the concentration of the pollutant, the pH and the temperature of the medium. The adsorption isotherms modeling showed that the adsorption of the  $Pb^{2+}$  ions is governed by the model of Langmuir. Generally, it was confirmed that decarbonation has an inhibiting effect of the adsorption of the  $Pb^{2+}$  ions in aqueous medium. On the other hand, the carbonization of surface leads to a very reactive material characterized by a high adsorption capacity .

# SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	I
LISTE DES TABLEAUX	II
LISTE DES ABREVIATIONS	III
INTRODUCTION.....	1
Synthèse bibliographique .....	3
I. LES DIATOMITES .....	3
I.1. Les diatomées.....	3
I.2. Les diatomites .....	4
I.2.1. Définition .....	4
I.2.2. Contexte géologique et paléontologique des diatomites.....	4
I.2.3. Structure et caractéristiques physico-chimiques de la diatomite .....	5
I.2.4. Structure de la silice à la surface de la diatomite.....	7
I.2.5. Réactivité chimique superficielle de la diatomite .....	9
I.3. Application de la diatomite .....	10
I.4. Production mondiale en diatomite .....	11
II. Pollution par le plomb .....	12
II.1. Plomb.....	12
II.2. Cycle du plomb.....	13
II.3. Méthodes de dosage du plomb .....	16
II.3.1. Colorimétrie.....	16
II.3.2. Spectrométrie d'absorption atomique SAA .....	16
II.4. Sources de contamination .....	17
II.5. Niveau d'apport tolérable .....	17
II.6. Effets sur la santé.....	18
II. 7. Méthodes d'élimination du plomb ionique dans l'eau.....	19
III. ADSORPTION.....	19
III.1. Définition .....	19
III.1.2. Physisorption.....	19
III.1.3. Chimisorption.....	20
II.2. Adsorption statique.....	20
III.3. Cinétique d'adsorption .....	20
III.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	22
III.4.1. Humidité et température.....	22
III.4.2. Influence de pH .....	23
III.4.3. Aire spécifique et volume des pores .....	23
III.5. Isothermes d'adsorption .....	23
III.5.1. Equilibre d'adsorption.....	23
III.5.2. Classification des isothermes d'adsorption .....	24
III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	25
III.6.1. Modèle de Langmuir .....	25
III.6.2. Modèle de Freundlich.....	26
III.7. Thermodynamique d'adsorption.....	27
Matériel et méthodes .....	28
I. Région de SIG.....	28
I.1. Zone de prélèvement.....	28
I.2. Cadre géologique .....	28
II. Echantillons diatomitiques .....	29

II.1. Diatomite naturelle .....	29
II.2. Diatomite traitée (DT) .....	29
II.3. Diatomite modifiée « DM ».....	30
III. Techniques de caractérisation des échantillons diatomitiques.....	32
III.1. Caractéristiques chimiques.....	34
III.1.1. Fluorescence X.....	34
III.1.2. Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier .....	35
III.2. Analyse structurale par diffractométrie des RX.....	35
III.3. Analyse morphologique par Microscope électronique à balayage.....	36
III.4. Analyse de texture poreuse .....	36
III.4.1. Surface spécifique .....	36
III.4.2. Distribution de la porosité .....	37
III.4.3. Volume poreux par densimétrie .....	38
III.5. Paramètres physico-chimiques.....	39
III.5.1. pH.....	39
III.5.2. Détermination de l'humidité .....	39
IV. Adsorption du Pb ionique dans un milieu aqueux .....	40
IV.1. Adsorption batch .....	40
IV.2. Cinétique d'adsorption.....	40
IV.3. Les isothermes d'adsorption .....	41
IV.4. Effet de la température .....	42
IV.5. Effet du pH.....	42
IV.6. Dosage de la concentration résiduelle.....	42
IV.6.1. Spectroscopie d'absorption atomique .....	42
IV.6.2. Etalonnage.....	43
Résultats et interprétations .....	44
I. Caractérisation des échantillons diatomitiques.....	44
I.1. Densité en diatomées .....	44
I.2. Identification des diatomées fossiles .....	45
I.3. Caractérisation des carbonates de calcium présents dans la diatomite .....	47
I.4. Paramètres physico-chimiques des échantillons diatomitiques .....	48
I.5. Analyse de la composition chimique .....	49
I.5.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier .....	49
I.5.2. Analyse par diffractométrie de RX .....	52
I.6. Caractérisation de la texture poreuse par MEB .....	54
I.6.1. Diatomite naturelle.....	54
I.6.2. Diatomite traitée.....	58
I.6.3. Diatomite modifiée .....	60
II. Elimination du plomb ionique par adsorption sur les échantillons diatomitiques.....	62
II.1. Cinétique d'adsorption de la DN, DT et la DM .....	62
II.2. Modélisation de la cinétique.....	63
II.2.1. Modèle pseudo premier ordre.....	63
II.2.2. Modèle pseudo-second ordre.....	66
II.2.3. Mécanisme d'adsorption .....	69
II.4. Isothermes d'adsorption .....	72
II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	78
II.5.1. Modèle de Langmuir .....	78
II.5.2. Modèle de Freundlich.....	83

II.6. Thermodynamique d'adsorption .....	85
II.7. Effet du pH .....	89
CONCLUSION .....	93
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	96

ANNEXES

## INTRODUCTION

Inhérentes au développement des activités humaines, les sources potentielles de pollution des eaux de toutes origines (surface, souterraines et marine) se sont multipliées au cours du dernier siècle. Les métaux lourds, plus particulièrement le Plomb, font partie des cas de pollution représentant un problème environnemental majeur. Ils peuvent se retrouver dans les eaux par différentes voies, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter des risques tant sur la santé humaine que sur la faune et la flore. Les sources anthropiques d'émissions des ions métalliques particulièrement le plomb sont multiples, et sont principalement dues à l'intensification des activités urbaines, agricoles ou industrielles. Ces activités intensives génèrent de fortes concentrations en métaux lourds et en polluants organiques dans l'écosystème et peuvent être accumulés par les espèces vivantes. Dans les aires urbaines, la production des déchets et leur mode d'élimination est l'une des activités qui produisent aussi de grandes quantités de plomb ionique. La combustion des carburants et la plupart des constituants des déchets urbains contiennent des quantités importantes en plomb tels que les piles, les peintures, les plastiques, les papiers, les cartons, etc.... Les activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers sont également une source potentielle de métaux lourds, en particulier de cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc. La pollution ainsi générée se retrouve soit dans les eaux de ruissellement de chaussées routières, soit sous forme de poussières atmosphériques.

Dans les eaux destinées à la consommation humaine, la concentration maximale admissible pour le plomb est de  $2\mu\text{g/l}$ . Les méthodes classiques de traitement d'effluents contaminés par le plomb peuvent être classées en plusieurs catégories :

- les techniques d'adsorption : charbon actif, alumine, argiles
- les techniques de précipitation
- autres techniques physico-chimiques : électrolyse, extraction par solvant, échange d'ions, séparation sur membrane, oxydation/réduction
- autres techniques biologiques : biosorption, biovolatilisation, phytoextraction

Notons que l'adsorption physique sur des adsorbants reste une solution de plus en plus utilisée. Parmi, les adsorbants les plus utilisés à l'échelle industrielle, on cite le charbon actif (CA) sous ces différentes formes (en poudre, en grain ou en bâtonnet).

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages (grand pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique), la remise en cause de la pré-oxydation chimique par le chlore ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, ces dernières années, de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels.

C'est ainsi que des matériaux comme les zéolithes naturelles ou synthétiques, les tufs, les cendres volcaniques et surtout les argiles ont été utilisés dans le traitement des effluents.

Notre travail s'inscrit dans cette problématique. Il porte sur la valorisation d'un dépôt d'origine marine (diatomées fossiles) comme biosorbant dans l'élimination du plomb en solution aqueuse.

La première partie de ce travail présente des généralités sur la diatomite, ses caractéristiques et ses applications suivies d'une description sur la pollution en plomb, les limites des techniques de remédiation, ainsi que la législation en vigueur. Puis, elle s'attarde sur la chimie du plomb dans l'environnement, de façon à mieux cerner les effets toxiques de cet élément. Enfin, un état des connaissances des moyens actuels de traitement des eaux polluées par le plomb est exposé et commenté.

L'importance de l'adsorption dans les mécanismes naturels de dépollution est mise en évidence dans cette partie.

Dans la deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la caractérisation chimique, physico-chimique, texturale, structurale et morphologique de la diatomite avant et après traitement par plusieurs techniques expérimentales : porosimétrie, analyse de la composition chimique, diffractométrie, spectroscopie infra rouge,...etc.

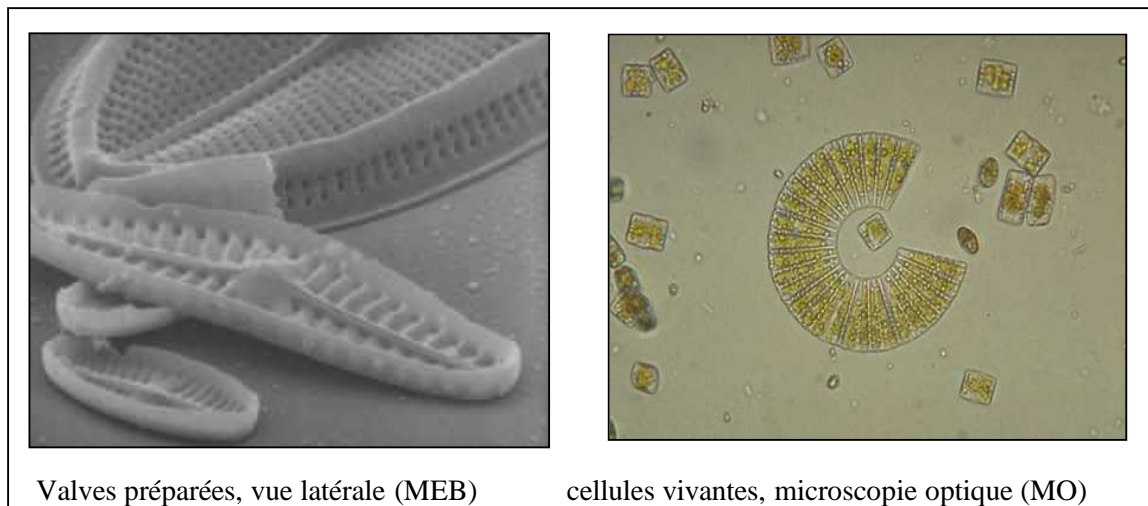
Dans la dernière partie, les propriétés de rétention de ces adsorbants à l'égard du plomb en solution ont été développées par le tracé des isothermes d'adsorption dans des conditions d'équilibre d'adsorption.

Les paramètres influençant la rétention de ces polluants minéraux tels que la durée de contact, le pH du milieu, la température, la concentration des polluants ont été exposés afin d'optimiser les conditions d'adsorption.

## I. LES DIATOMITES

### I.1. Les diatomées

La classe des diatomées, appelées aussi Bacillariophyceae, fait partie de l'embranchement des Heterokontophyta d'après Van den Hoek (1993) *in* (OFEV, 2007). Une cellule de diatomée est construite comme une boîte avec un fond (hypothèque) et couvercle (épithèque). L'un des caractères distinctifs essentiels des diatomées est le frustule contenant de l'acide silicique (dioxyde de silicium). La figure (1) présente des photos de diatomées prises au microscope optique et au microscope électronique à balayage (OFEV, 2007).



Valves préparées, vue latérale (MEB)

cellules vivantes, microscopie optique (MO)

Figure (1): photos de diatomées prises au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB)

Les diatomées sont des algues unicellulaires, non flagellées dont les espèces vivent libres, forment des colonies où sont fixées à un substrat par une substance gélatineuse. Beaucoup d'études ont démontré le grand potentiel des diatomées comme bio indicateur de la qualité de l'eau (Coring *et al.*, 1999; Winter and Duthie, 2000 ; Wunsam *et al.*, 2002 ).

En plus des diatomées contemporaines, les diatomées fossiles et subfossiles revêtent une grande importance. Les diatomées subfossiles sont les valves et restes de valves des cellules planctoniques ou benthiques mortes qui subsistent dans les sédiments lacustres ou marins.

## I.2. Les diatomites

### I.2.1. Définition

La roche de diatomite est poreuse et légère, terreuse ou lâchement cimentée d'origine sédimentaire, principalement constituée par des fragments d'armure (squelettes) des algues de diatomée : diatomea et radiolaria déposées il y a quelques millions d'années (Calvert, 1930). La diatomite est une algue microscopique de diatomée dont la taille s'étend de 0.75 à 1500  $\mu\text{m}$  ; parfois cette roche s'appelle la terre de diatomite, kieselghur, ou le repas à infusoires de montagne. Les composants principaux de l'armure siliceuse sont des hydrates de silice d'un degré différent de teneur en eau (opales)  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Nakkade ,2004).

### I.2.2. Contexte géologique et paléontologique des diatomites

Les dépôts diatomitiques représentent une des composantes essentielles de la sédimentation messénienne et s'intercalent à plusieurs niveaux dans la succession sédimentaire (figure 2). Les dépôts les plus développés et les plus étendus, désignés par l'appellation de Formation du Tripoli, sont localisés dans la série préévaporitique. Ils sont présents dans la majeure partie des bassins Péri-méditerranéens (Rouchy, 1982, 1988) où ils ont donné lieu à de nombreuses études en Algérie (Gardette, 1979 ; Gersonde, 1980 ; Gersonde & Schrader, 1984 ; Mansour, 1991 ; Mansour et *al.*, 1995 ; Mansour & Saint Martin 1999 ; Pestrea et *al.*, 1999).



Figure (2) : Vue des diatomites messiniennes dans des carrières de la région de Mostaganem en Algérie. Les couches blanches correspondent aux parties diatomitiques les plus pures (Photos J.M. Rouchy.1982)

Plus généralement, les floraisons de phytoplancton qui suivent le phénomène d'upwelling se produisent dans les environnements côtiers, et peuvent être à l'origine d'une grande partie de

la production annuelle (Sautter & Sancetta, 1992). L'influence de phénomènes d'upwellings a été souvent invoquée pour expliquer la composition et les abondances relatives des assemblages d'organismes siliceux au Messinien (Gardette, 1979 ; Gersonde, 1980 ; Rouchy 1982 ; Fourtanier et *al.*, 1991 ; Mansour et *al.*, 1995 ; Gaudant et *al.*, 1996 ; Mansour & Saint Martin, 1999).

Le faciès diatomitique se présente sous plusieurs aspects : une diatomite pure, légère, pulvérulente, d'une blancheur éclatante et finement laminée, renfermant parfois des restes de poissons. La lamination inframillimétrique résulte de la répétition d'un doublet inframillimétrique composé de lamines de diatomite franche de même nature, constituant ainsi l'unité de base de la sédimentation diatomitique ; une diatomite pure à aspect massif et de couleur blanche, ne présentant aucune lamination ; une diatomite plus ou moins blanchâtre très bioturbée (bioturbations d'ordre millimétrique à centimétrique) ; une laminite marno-diatomitique, de teinte plus ou moins grisâtre, marneuse. Elle est constituée d'une alternance de lamines claires (diatomites) et sombres (marnes). Les lamines claires sont parfois discontinues et se présentent sous forme de lentilles elliptiques et/ou arrondies, aplaties et alignées dans le plan de stratification. Elles ont l'aspect de taches blanches plus ou moins denses que l'on peut sans doute assimiler à des pelotes de déjection (Mansour, 1991 ; Mansour et *al.*, 1995 ; Saint Martin et *al.*, 2004).

### **I.2.3. Structure et caractéristiques physico-chimiques de la diatomite**

Les squelettes de diatomites sont constitués essentiellement de silices hydratées ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ) associées à des impuretés d'oxydes minéraux (oxydes alcalins et alcalino-terreux, oxydes de fer et d'aluminium,...) et argiles (Bentonite, Kaolin, Celite) (Hamdi, 1998; Lazutkina et *al.*, 2006 ; Kumanchan and traian, 1986 ; Martirosyan et *al.*, 2003 ; Lin et *al.*, 2007).

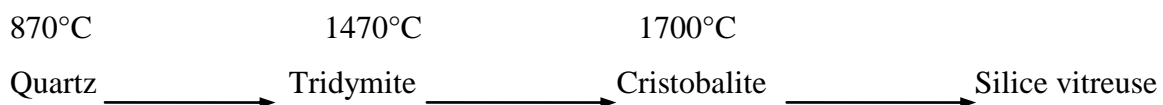
Les diatomites sont des adsorbants macroporeux, leurs surfaces spécifiques varient de 1 à quelques dizaines de  $\text{m}^2/\text{g}$  avec une porosité de l'ordre de 70 % (Shekov et *al.*, 2007). La dimension des macropores avoisine 1  $\mu\text{m}$  (Hassan et *al.*, 1999).

La structure des diatomites est relativement insoluble et non compressible. Elle forme une matrice poreuse de grande porosité permettant le passage du liquide et piégeant les particules en suspension.

La surface de diatomite est formée d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ); dans leur masse renferment essentiellement des liaisons Si - O, chaque atome de silicium étant relié à quatre atomes d'oxygène (Chaisena et *al.*, 2004).

La calcination des diatomites à haute température permet une transformation de la silice amorphe, de la coquille de l'opale désordonnée à la cristobalite ordonnée (Calacal and Whittemore, 1987; Feng et *al.*, 1999).

Les diatomites font partie de la famille des silices, leurs structures peuvent être cristalline ou partiellement amorphe hydratée. Les structures cristallines des diatomites sont généralement sous forme de quartz, cristobalite ou tridymite. Ces structures se transforment spontanément en fonction de la température selon le schéma suivant:



Toutes fois, une partie importante des silices utilisées au laboratoire ou dans l'industrie sont synthétiques en raison des possibilités d'avoir des matériaux "sur mesure". De ce fait, il est intéressant de rappeler dans cette partie les différentes espèces siliceuses synthétiques.

Iler (1979) propose de regrouper les silices en fonction de leur solubilité. Il obtient la classification suivante:

- silices cristallines hydratées comme les, H-magadiite et H-kenyaite
- silices amorphes formées de particules anisotropes telles que les fibres ou les feuillets
- silices amorphes composées de subdivisions colloïdales comme les Aérogels, Aérosils et Sphérosils.

### I.2.4. Structure de la silice à la surface de la diatomite

Yaroslavsky et Terenin (1948) *in* (Zhuravlev, 2000), à l'aide de la méthode spectroscopie infrarouge, ont prouvé pour la première fois l'existence des groupes hydroxyles de silice à la surface de verre poreux. Cela a été rapidement confirmé par Kurbatov et Neuymin (1949) *in* (Zhuravlev, 2000). Maintenant, de nombreuses données spectrales et chimiques confirment sans ambiguïté la présence des groupements OH sur la surface de  $\text{SiO}_2$ .

Les groupements Silanol (OH) se forment à la surface par deux principaux processus:

Tout d'abord, ces groupements sont formés au cours de synthèse de la silice, par exemple pendant la condensation de la polymérisation de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (Fig. 3). Ici, la solution sursaturée de l'acide est convertie en base de polymères, puis se transforme en particules colloïdales sphériques contenant les groupes  $\text{Si-OH}$  à la surface.

Deuxièmement, les groupements OH de surface peuvent former à la suite de rehydroxylation de la silice dehydroxylatée quand elle est traitée avec de l'eau ou des solutions aqueuses. Les atomes de surface de silicium ont tendance à avoir une configuration tétraédrique, et dans un milieu aqueux, leur valence libre est saturée avec des groupes hydroxyles.

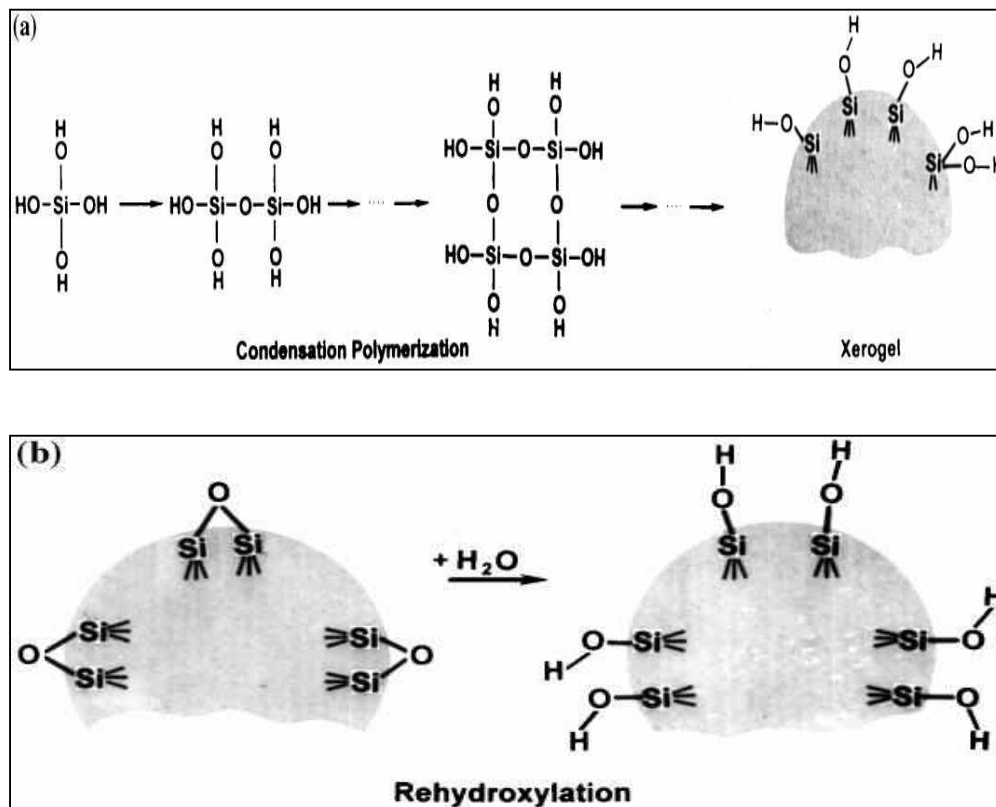


Figure (3): La formation des groupements silanols à la surface de la silice: a) condensation-polymérisation b) rehydroxylation

La suppression des groupements hydroxyles à la surface de la silice conduit à une diminution de l'adsorption de l'eau, et la surface acquiert de plus en plus de propriétés hydrophobes.

Du point de vue purement chimique, en ce qui concerne les groupements hydroxyles de surface, trois classifications sont à prendre en compte (figure.4) :

- Une classification basée sur la multiplicité du site: silanol Si-OH simple appelé aussi espèce  $Q_3$  (le chiffre 3 se rapporte au nombre de liaisons Si-O-Si) ou silanol géminé  $=Si(OH)_2$ , aussi appelé espèce  $Q_2$ . Les espèces ne possédant pas de fonctions hydroxyles sont les  $Q_4$ .
- Une classification basée sur le type d'association : les hydroxyles de surface peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, entre eux ou avec l'eau de surface. Ceci concerne aussi bien les silanols simples que les silanols géminés. On distinguera ainsi :
  - Les silanols isolés ne présentant aucune interaction spécifique avec leurs voisins trop éloignés.
  - Les silanols vicinaux et parmi eux les silanols terminaux.
  - Les silanols internes : les hydroxyles non accessibles à certaines molécules adsorbables, qui peuvent être au cœur ou bien occlus dans la porosité de surface de la silice. Ils peuvent être soumis à des interactions spécifiques et présenter une dynamique différente des autres silanols.
  - Une classification basée sur l'état de l'eau adsorbée : on sait que l'eau s'adsorbe préférentiellement sur tous les types de silanols (isolés, terminaux et vicinaux) par liaison hydrogène. On peut trouver également en surface des petits clusters d'eau (flaques) à proximité des silanols : l'eau peut donc se trouver dans des environnements très différents et présenter des dynamiques contrastées.

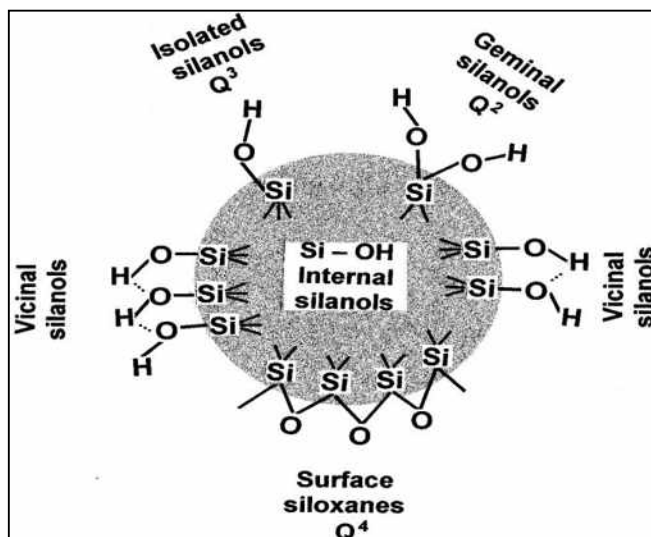


Figure (4). Groupes fonctionnels présents en surface de la silice.

### I.2.5. Réactivité chimique superficielle de la diatomite

Du fait de leur grande porosité, les diatomites ont un certain pouvoir adsorbant. Deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption spécifique et l'adsorption non spécifique.

L'adsorption spécifique est observée lorsque l'adsorbat renferme un groupement fonctionnel à haute densité électronique susceptible d'interagir avec les silanols libres de la surface par formation de liaisons hydrogène (méthanol, eau), de liaisons électrostatiques (aniline), ou d'interactions dipolaires (nitrobenzène, benzonitrile). Ce type d'adsorption dépendra fortement de la concentration en silanols de surface et d'autres sites actifs représentés par les impuretés minérales.

Sur les silanols isolés, les petites molécules comportant un hétéroatome (O,N), s'adsorbent dans un rapport 1/1 alors que sur les silanols géminés elles s'adsorbent dans un rapport 1/2.

L'adsorption non spécifique résultera essentiellement des forces dispersives de surface. Ainsi, contrairement aux hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques s'adsorbent plus fortement (polarisation des électrons  $\pi$  du noyau aromatique sous l'influence des silanol (Welles, 1975).

### I.3. Application de la diatomite

La diatomite a des applications diverses en raison de sa structure poreuse particulière. Elle est répondue dans le monde entier comme matériel, adsorbant pour le traitement des eaux, à savoir l'élimination de l'uranium (Ayta et al., 1998) et la filtration de l'eau (Fulton, 2000).

La diatomite est prometteuse pour la préparation des nanocomposites, par exemple, pour les nanopores remplissant avec de diverses substances.

Comme elle est utilisée en tant que Support de chromatographie en phase gazeuse (Gavrichev et *al.*, 1978 ; Vernon et *al.*, 1980). En effet, les pionniers de la chromatographie James et Martin ont utilisés, les premiers, une terre à diatomée comme supports pour séparer des acides gras par la CPG. Cependant elle est employée comme supports de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions extrêmes en température et en pressions (Hamdi et *al.*,1996).

Les recherches sur l'utilisation de la diatomite comme additif du ciment ont connues récemment une grande extension. Des études montrent que l'utilisation de différents types de diatomites provenant de la Grèce, la Hongrie, Roumanie et la Turquie ont prouvé que les ajouts de diatomite augmentent la force et la dureté de ciment (Stamatakis et *al.*, 2003; Kastis et *al.*, 2006; Bulent et *al.*, 2008)

D'autres applications comprennent l'élimination des contaminants microbiens, tels que les bactéries, les protozoaires et les virus, dans les systèmes d'eau publics, et la filtration du plasma sanguin humain. En outre, elle est utilisée comme adjuvant de filtration avec succès dans environ 200 endroits aux Etats-Unis pour le traitement de l'eau potable. L'application émergente de la diatomite comprend la transformation des produits pharmaceutiques et leur utilisation comme insecticide qui n'est pas toxique pour l'homme (Alali, 2006).

#### I.4. Production mondiale en diatomite

Les États-Unis ont été les premiers producteurs, consommateurs et exportateurs de diatomite et de 32% de la production mondiale, suivis par la Chine avec 20%, le Danemark avec 12% (tous les produits Moler), le Japon avec 6%, la France avec 4%, et le Mexique avec 3%. De petites quantités de diatomites ont été enregistrées dans 24 autres pays.

**Tableau (1):** production et réserve mondiale en diatomite naturelle (Source: USGS, 2006)

Pays	Production (mille t)		Réserves (million t)
	2004	2005	
Les Etats unis	620	635	250
La Chine	390	400	110
République tchèque	30	35	4,5
Danemark	233	234	-
France	75	75	-
Japon	130	130	-
Mexique	70	60	-
Pérou	35	35	2
Romanie	30	30	-
Espagne	35	36	-
Autres pays	200	200	550
Totale	1848	1870	920

## II. Pollution par le plomb

Dans les conditions ordinaires, les métaux lourds sont des polluants peu solubles dans l'eau (Boguz, 1992) et le plus souvent à faible concentration (Rezzoug, 2000). En dehors de ce contexte naturel, la présence de métaux lourds (plomb) à de forte concentration est liée généralement à l'activité anthropique (Agency for Toxic Substance and Disease Registry, 1990).

### II.1. Plomb

Le plomb métal présente les caractéristiques suivantes (tableau 2):

Tableau (2): Caractéristiques types du plomb

symbole	N° atomique	Poids atomique	densité	Point de fusion	Point d'ébullition
Pb	82	207,2	11,34	327,43°C	1740°C

Il existe 20 isotopes, dont 16 sont radioactifs et 4 naturels:  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . Ces isotopes peuvent, dans certains cas, être utilisés pour identifier les sources de plomb auxquelles la population est exposée (Rabinowitz, 1995).

Leur abondance relative est respectivement de 1,48 %, 23,6 %, 22,6 % et 52,3 %. Le rapport 206/204 varie selon l'âge géologique des sols. Ainsi, dans les massifs les plus anciens (1 700 millions d'années), le rapport est d'environ 16, alors que dans les massifs les plus récents (400 millions d'années), il est de 18,1. Le plomb est un métal gris bleuté qui se ternit à l'air. Il est mou, malléable, flexible, facile à laminier et à tréfiler. Le plomb a une faible conductivité électrique. Sa masse élevée lui confère un pouvoir important d'absorption des rayonnements électromagnétiques, X et  $\gamma$ . Il s'oxyde à la température ordinaire. En présence d'eau, d'air et de gaz carbonique, il se forme une couche protectrice d'oxy-carbonate de plomb (Baillar et al., 1973).

La teneur en plomb de l'eau potable est très variable. Parmi les facteurs qui influencent les niveaux de plomb dans l'eau, il y a les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, alcalinité, température, dureté, quantité d'oxygène dissous et présence de chlore) (Churchill et al., 2000; Schock, 1990; Gardels et Sorg, 1989).

Ce métal est lentement dissous par l'acide chlorhydrique, beaucoup plus rapidement par l'acide nitrique. Les acides organiques, acétiques, citriques ou tartriques, souvent présents dans l'alimentation, l'attaquent facilement pour donner des sels solubles. Les solutions de bases fortes, comme la soude et la potasse, donnent des plombites solubles [Pb (ONa)<sub>2</sub> ou Pb (OK)<sub>2</sub>]. Le plomb n'est pas attaqué par l'eau en absence d'air. Sa solubilité dans l'eau en absence d'air est de 311 µg/l à 24 °C. La dissolution du plomb dans l'eau distillée atteint une valeur minimale à un pH de 7 et augmente fortement de part et d'autres de la zone des pH compris entre 6 et 8. Le pouvoir de dissolution du plomb par l'eau est fortement diminué par la présence de faibles quantités de carbonates et de silicates (Baillar et *al.*, 1973).

Les cations du plomb sont sous deux valences, les dérivés divalents, qui sont les plus stables, et les dérivés tétravalents. Les divalents prédominent dans la chimie inorganique et les tétravalents dans les dérivés organiques.

## II.2. Cycle du plomb

Le plomb d'origine naturelle entre dans le cycle géochimique des éléments constitutifs de la croûte terrestre (OMS, 1978) par des processus de désagrégation très lents (figure.5). Le plomb contenu dans les minerais et les sols est libéré sous forme de poussières dans la biosphère, puis repasse dans les océans et les eaux superficielles (Rauzy et Danjou, 1996).

Les aérosols issus des volcans, les aérosols marins, les feux de forêts contribuent aussi aux apports naturels du plomb dans l'environnement, et plus particulièrement à ceux des eaux douces superficielles (OMS, 1978).

Le plomb d'origine industrielle et automobile rejeté dans les écosystèmes terrestres ou dans l'atmosphère s'inclut dans le cycle général de transfert des polluants vers le sol et dans l'eau. Toutes les poussières chargées de plomb qui sont rejetées dans l'atmosphère sont rabattues par le vent, la pluie ou la simple pesanteur, sur le sol, les eaux de surfaces et les océans.

Dans les écosystèmes terrestres, les particules du plomb qui se déposent à la surface du sol se mélangent aux couches superficielles et contaminent le sol. Le ruissellement des précipitations à la surface du sol entraîne une partie du plomb sous forme particulaire ou sous forme dissoute vers les rivières et les océans.

Dans les eaux douces, le plomb est associé aux matières organiques, pour passer ensuite dans les réseaux trophiques.

Les microorganismes et les plantes ont tendance à accumuler le plomb (Evernard et Denny, 1985). En milieu océanique, le plomb sera incorporé dans les réseaux trophiques océaniques. Bien qu'en milieu océanique la majorité du plomb soit sous forme dissoute, la fixation de ce métal sur les particules organiques, ainsi que leur incorporation à la biomasse qui se sédimente également quand les organismes meurent, que l'océan constitue un puits pour le plomb qu'il soit d'origine naturelle ou anthropogène (Ramade, 1992).

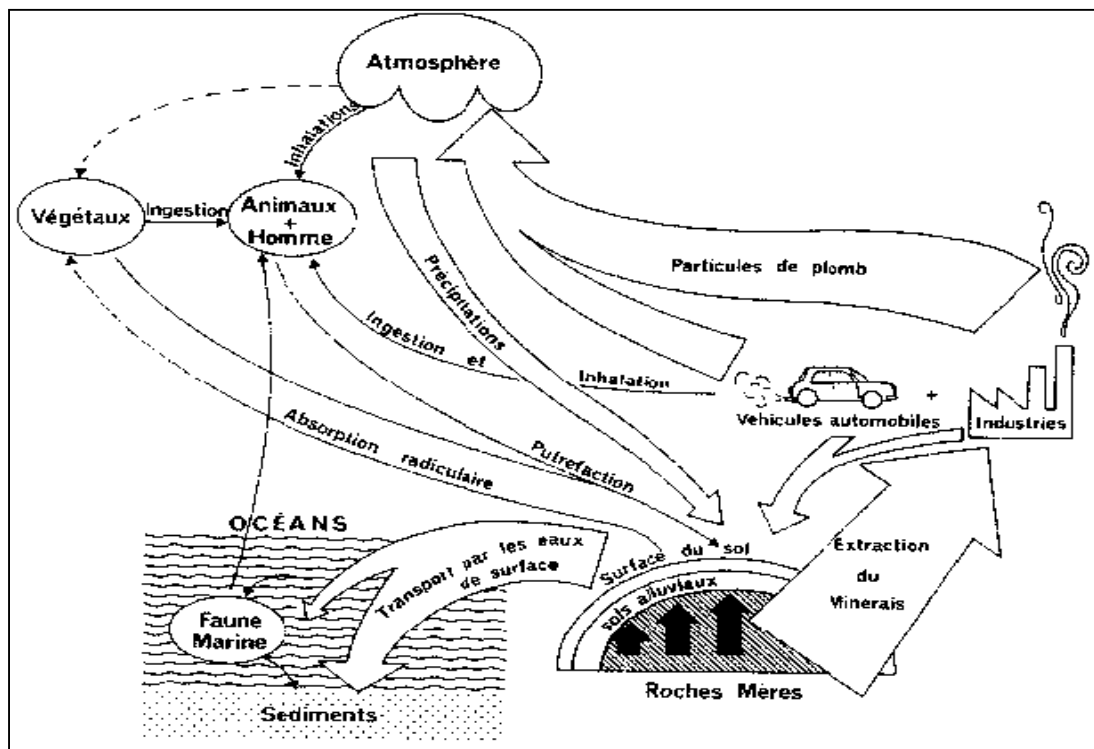


Figure (5). Le cycle biogéochimique du plomb Ramade, 1992)

Cet élément n'est pas affecté par les processus redox, mais selon les conditions de pH et Eh, il peut subir différents mécanismes de contrôle de sa solubilité. En milieu réducteur, sa solubilité est limitée par la précipitation du sulfure de plomb (la galène). En conditions oxydantes, le plomb est nettement plus soluble et précipite sous forme de sulfate de plomb (anglésite) ou de carbonate de plomb (cérusite) en milieu carbonaté. Avec les ions carbonates, il forme des complexes, ce qui augmente sa solubilité aux pH élevés.

La précipitation de plomb sous forme de cérusite peut dans certaines conditions de pH et de pression partielle en  $\text{CO}_2$  maintenir la teneur en plomb à des niveaux très bas. En revanche, ce n'est pas le cas de l'anglésite (sulfate de plomb) dont la solubilité est telle que même avec

précipitation jusqu'à l'équilibre théorique avec ce minéral, les teneurs en plomb dissous demeurent élevées.

Enfin, le plomb présente une affinité avec les matières organiques, notamment de poids moléculaire moyen, pour former des complexes organométalliques qui peuvent présenter une grande toxicité et faciliter leur mobilité.

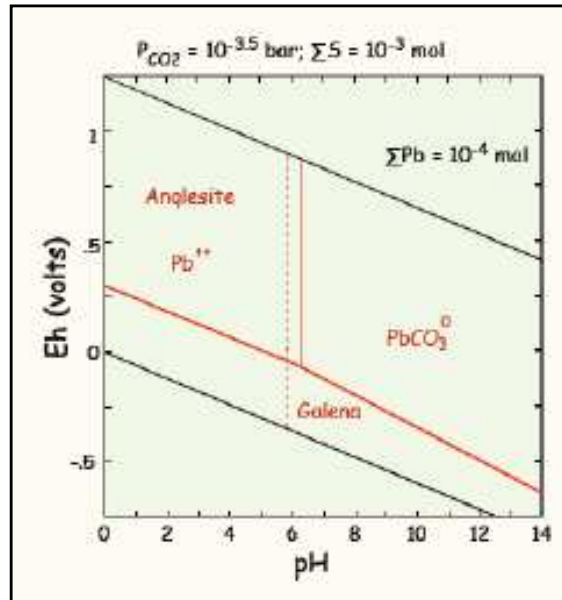


Figure (6) : diagramme Eh-pH du plomb

Weng (2004) a déterminé la répartition relative des espèces de Pb (II) figure (7) à force ionique de 0,01 mol/l  $\text{NaClO}_4$  à partir des constantes d'hydrolyse ( $\log K_1 = 6,48$ ,  $\log k_2 = 11,16$ ,  $\log K_3 = 14,16$ ). Les résultats ont démontré que le Pb (II) est présent dans les formes de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$  et  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  à différentes valeurs de pH.

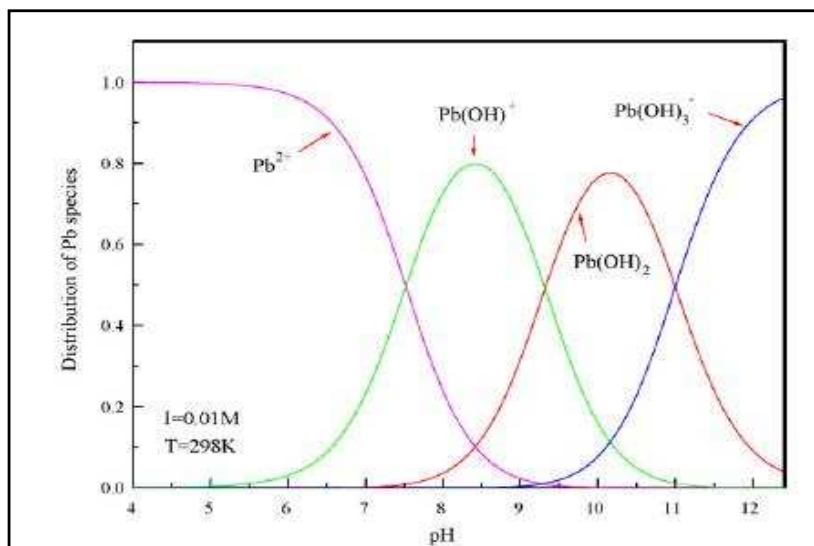


Figure (7) : la répartition des espèces de  $\text{Pb}^{2+}$  en fonction du pH

### II.3. Méthodes de dosage du plomb

Du fait de la limitation des utilisations du plomb, les teneurs en plomb à mesurer sont de plus en plus faibles dans tous les milieux. Il importe donc d'utiliser des procédures analytiques adéquates comme l'utilisation de réactifs, de matériels de prélèvement et d'analyse non contaminés. La présence de plomb d'origine extérieure au milieu analysé est une source très importante d'imprécision dans les mesures de faibles teneurs en plomb du sang. Ainsi, pour des taux sanguins de l'ordre de  $10\mu\text{g/l}$ , les sources de contamination peuvent représenter plus de 50 % de la valeur trouvée. Ces biais gêneront ensuite l'interprétation des relations doses-effets. L'utilisation de réactifs de qualité " pour analyse de traces de métaux " et de récipients en quartz, en téflon ou en polyéthylène de basse densité permettent de n'apporter que des traces négligeables de plomb. Le travail sous hotte à flux laminaire et sous air filtré permet de compléter l'arsenal des mesures préventives de la contamination des échantillons dans les laboratoires (Fregal et Smith, 1995).

#### II.3.1. Colorimétrie

Les méthodes colorimétriques, en particulier celles basées sur la formation d'un complexe coloré avec la diphénylthiocarbazone ou dithizone, ne sont pas très sensibles et nécessitent une concentration préalable des échantillons après minéralisation. Elles apportent en plus des sources de contamination importantes. Pour ces raisons, elles sont considérées comme inadéquates.

#### II.3.2. Spectrométrie d'absorption atomique SAA

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est la technique la plus utilisée actuellement. Elle est très bien adaptée à toutes les matrices environnementales et biologiques. Son principe est basé sur la mesure des concentrations en plomb à partir de l'absorbance du spectre du plomb émis par une lampe par des atomes de plomb vaporisés dans le faisceau lumineux de la lampe (Delves, 1970). La vaporisation peut être obtenue dans une flamme: dans ces techniques, le rendement d'atomisation est faible, elles ne sont donc adéquates que pour des concentrations relativement élevées, de l'ordre du  $\text{mg/l}$ . La vaporisation peut aussi être obtenue à l'aide de méthodes sans flamme: il s'agit des méthodes électrothermiques (ET-SAA) qui utilisent le chauffage électrique d'un four en graphite (Bannon et *al.*, 1994; Yee et *al.*, 1994). Cette technique est parfaitement adaptée aux faibles concentrations en plomb, de l'ordre du  $\mu\text{g/l}$  (Qiao et *al.*, 1995).

#### II.4. Sources de contamination

Le carburant est la principale source en plomb, cela s'explique par l'ajout de dérivés alkylés du plomb (tétraéthyle et tétraméthyle de plomb) comme des antidétonants dans les carburants (Alloway, 1990). Après la combustion du carburant, le plomb est relargué dans l'atmosphère sous différentes formes : sulfates ou carbonates insolubles, oxydes peu solubles ou halogénures très solubles comme par exemple le bromo-chlorure de plomb (BrPbCl).

Cependant, La présence du plomb dans l'eau de consommation est habituellement attribuable au phénomène de corrosion qui survient dans les composantes structurales des réseaux de distribution et dans la tuyauterie domestique qui contiennent du plomb (Schock, 1990; Gardels et Sorg, 1989)

Aujourd'hui, la contamination de l'eau potable par le plomb de la tuyauterie résidentielle (soudures et tuyaux) ou des aqueducs municipaux (Piquet-Gauthier and Dupont 1995, Lavoie 1992) ainsi que la contamination des sols au voisinage des usines ayant déjà produit ou utilisé du plomb (Gagné 1994, Levallois et *al.*, 1991, Chagnon et Bernier, 1990) sont deux importantes sources d'exposition qui touchent surtout les jeunes enfants.

#### II.5. Niveau d'apport tolérable

La valeur guide fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) est de 10 µg/l (Organisation Mondiale de la Santé, 2000). Considérant que les preuves de cancérogénicité sont suffisantes chez l'animal mais insuffisantes chez l'humain, l'IARC a convenu de classer le plomb dans le groupe 2 B, c'est-à-dire dans le groupe des substances possiblement cancérogènes pour l'homme. Par ailleurs, plusieurs études ayant démontré que le plomb, même à des niveaux très faibles, pouvait avoir des effets néfastes sur la santé, la valeur guide a été calculée à partir de l'estimation de la dose journalière tolérable (DJT) qui doit protéger la population la plus sensible des effets nocifs du plomb (OMS, 2000).

En 1986, l'OMS a établi une dose hebdomadaire tolérable provisoire de 25 µg/kg de poids corporel, soit l'équivalent de 3,5 µg/kg de poids corporel par jour, basée sur les observations faites dans plusieurs études (Ryu et *al.*, 1983; Ziegler et *al.*, 1978). La valeur guide a donc été calculée en considérant une DJT de 3,5 µg/kg de poids corporel par jour, un poids corporel de 5 kg, une proportion de 50 % de l'apport quotidien total attribuable à l'eau de boisson et une consommation de 0,75 l d'eau par jour (Organisation Mondiale de la Santé, 2000).

La recommandation canadienne (concentration maximale acceptable) est de 10 µg/l (Santé Canada, 2002). Le plomb est considéré par Santé Canada comme une substance possiblement cancérogène pour l'homme (classe IIIB), étant donné l'insuffisance de données chez l'homme et la validité limitée des preuves chez les animaux. La concentration maximale acceptable pour le plomb a donc été élaborée en fonction de l'apport quotidien acceptable (AQA). L'apport quotidien acceptable a été fixé à 3,5 µg/kg de poids corporel par jour et correspond à l'AQA pour les nourrissons et les enfants.

La norme française est de 25 µg/l depuis le 25/12/2003 et l'objectif est de descendre à 10 µg/l au 26/12/2013. Le seuil est de 50 µg/l pour une eau brute qui va suivre un traitement normal d'eau de surface et 10 µg/l pour une eau ne faisant l'objet que d'une simple désinfection. Par ailleurs, les normes américaines préconisent une concentration de 15µg/l (US EPA, 1991).

## **II.6. Effets sur la santé**

Les manifestations d'intoxication aiguë qui surviennent suite à une exposition de courte durée à des concentrations environnementales très élevées se manifestent surtout par des douleurs épigastriques et abdominales, des vomissements, une atteinte rénale et parfois hépatique (INSPQ, 1998). Par ailleurs, l'intoxication chronique résulte le plus souvent d'une exposition professionnelle prolongée, cette dernière peut provoquer des troubles de l'état général (céphalées, perte de l'appétit, modifications de l'humeur, réduction des performances psychomotrices, coliques ou douleurs abdominales, amaigrissement, pâleur, lassitude, myalgies fréquentes) (Lauwerys, 1990).

## II. 7. Les méthodes d'élimination du plomb ionique dans l'eau

De nombreux adsorbants comme le charbon actif qu'existe sous deux formes : en granulé et sous forme de matrice uniforme peuvent éliminer la pollution plombique dans l'eau. Une cartouche pour traiter 120 à 150 litres coûte entre 4 et 8 euros soit 40 €/m<sup>3</sup> (Johnson, 2005). Le débit est de 1 à 2 litres par minute (IANR, 1997), ainsi que la résine synthétique (Demirbas et al., 2005), silice mésoporeuse (Feng et al., 1997), les nanotubes de carbone (Wang et al., 2007), Zéolithes naturelles et synthétiques (Wang et al., 2008), les minéraux argileux à savoir la bentonite (Eren et al., 2009), les adsorbants d'origine biologique comme les algues (Yong et al., 1999). L'osmose inverse individuelle peut éliminer jusqu'à 85 % du plomb et la distillation 99 % (IANR, 1997). Le coût de l'osmose inverse est de 10 à 15 €/m<sup>3</sup>.

## III. ADSORPTION

### III.1. Définition

On appelle adsorption la fixation de molécules d'un composé à une interface gaz-liquide, liquide-liquide, liquide-solide ou gaz-solide. On peut d'une manière plus générale la définir comme, l'augmentation de la population de certaines molécules, au voisinage d'une interface par rapport à la population moyenne de ces molécules dans l'une des deux phases en présence. Le phénomène d'adsorption peut avoir lieu à toutes les interfaces, s'il existe dans l'une des deux phases, des molécules ou atomes mobiles. Selon les types de liaisons mises en jeu au cours du phénomène, on distingue, l'adsorption physique et l'adsorption chimique qui correspondent généralement à des énergies d'interaction très différentes (Clark, 1970).

Selon les forces intervenants entre les molécules de l'adsorbât et la surface d'adsorption, on distingue, en général, les types d'adsorption suivants : la physisorption et la chimisorption.

#### III.1.2. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbant dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, la réduction de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température, ainsi que la réversibilité qui est relativement facile (Chitour, 1981).

### III.1.3. Chimisorption

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électron ; il y a donc rupture et création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Elle se caractérise par :

- Une longue durée pour l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et le milieu fluide,
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température,
- La chaleur dégagée durant l'adsorption, environ 10 fois supérieures à l'adsorption physique,
- Non réversible

### III.2. Adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans laquelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant.

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante:

$$Q_a = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

$Q_a$ : Quantité adsorbée en mg/g ou mol/g

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

$m$ : Masse de l'adsorbant

$V$ : Volume de la solution

### III.3. Cinétique d'adsorption

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures, Garcia-Miragaya et Page, 1977; Staunton et

Roubaud, 1997; Aboiroux, 1998), jusqu'à des durées dépassant 24 heures (Elprince et *al.*, 1980; Siantar et Fripiat, 1995; Kim et *al.*, 1996).

Plusieurs modèles de cinétiques ont été proposés pour expliquer le mécanisme de sorption d'un soluté présent dans une solution aqueuse sur un adsorbant:

- Le modèle cinétique pseudo-premier ordre de Lagergren basé sur la capacité du solide
- Le modèle cinétique pseudo-second ordre de Ho et Mckay (1998)
- Le modèle de la diffusion intraparticulaire de Weber-Morris (1963)

Les cinétiques d'adsorptions peuvent être décrites par l'équation de pseudo-premier ordre suggéré par Lagergren (1898):

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (2)$$

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial ( $t=0$ ) et l'instant  $t$ ,  $Q=Q_t$

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (3)$$

Où:

$Q_t$  : (mg / g) est la quantité de adsorbat adsorbée au temps  $t$ ,

$Q_e$ : (mg / g) la capacité d'adsorption à l'équilibre,

$K_1$ : ( $\text{min}^{-1}$ ) la constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre modèle et  $t$  (min) le temps.

Par ailleurs, le modèle pseudo second ordre suggéré par Ho et Mckay (1998) s'écrit comme suit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (4)$$

Sa forme linéaire utilisée est la suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

Où :

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

$Q_t$  (mg / g) : Quantité adsorbée à temps  $t$  (min);

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

Le terme  $h=K_2Q_e^2$  peut être considéré comme la vitesse initiale de l'adsorption quand  $t$  tend vers 0.

Un facteur d'approcher à l'équilibre ( $R_w$ ), qui représente les caractéristiques de la courbe cinétique d'un système d'adsorption en utilisant le modèle pseudo second ordre, (Feng *et al.*, 2009) est définie comme suit :

$$R_w = \frac{1}{1 + K_2 Q_e t_{ref}} \quad (6)$$

$t_{ref}$  : La plus longue durée (basé sur les expériences de cinétique) dans un système d'adsorption.

Weber et Morris ont proposé un modèle théorique qui permet d'expliquer le phénomène de la diffusion décrit par l'expression:

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (7)$$

Où:

$Q_t$ : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g)

$K_p$ : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ )

### III.4. Les facteurs influençant l'adsorption

#### III.4.1. Humidité et température

L'influence de l'humidité est considérée comme une compétition entre la molécule d'eau et le composé à adsorber. Pour cause d'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Pour cette raison il est préférable d'effectuer l'opérateur d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Des températures inférieures à 40°C sont préconisées (Weber and Morris, 1963).

### **III.4.2. Influence de pH**

Dans la plupart des cas, l'adsorption des métaux traces augmente avec le pH. Cette constatation n'est pas nécessairement vérifiée dans des systèmes compétitifs où les métaux traces coexistent avec certains agents complexants comme la matière organique dissoute (Marcos, 2001). En dehors de ces cas de figure particuliers et de façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine (Alberga et *al.*, 1994), alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin (Alloway, 1990). Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite (Sigg et *al.*, 1994). Deux facteurs expliquent ce phénomène. Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.

### **III.4.3. Aire spécifique et volume des pores**

L'aire spécifique est une donnée essentielle dans la caractérisation des matériaux poreux. L'air spécifique comprend l'aire géométrique externe aussi que l'aire interne du solide. L'aire interne rend compte des irrégularités de la surface, à l'échelle moléculaire ainsi que la surface développée par les parois des pores, le tout rapporté à l'unité de masse (Raouf, 1998).

La connaissance des dimensions et des volumes des pores, présents dans un matériau est essentielle pour la compréhension des propriétés microscopiques de ce matériau (Raouf, 1998).

## **III.5. Isothermes d'adsorption**

### **III.5.1. Equilibre d'adsorption**

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

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles 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'adsorbât. Il est atteint quand la concentration de la solution reste constante lorsque le temps augmente indéfiniment.

### III.5.2. Classification des isothermes d'adsorption

GILES et al en 1974 ont classé les isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations en quatre classes :

**-1- Classe(S):**

Est obtenue lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

**-2- Classe (L) :**

Celle de Langmuir est la plus fréquente, elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

**-3- Classe (H) :**

se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique. Ce type de courbes est obtenu également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules, et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

**-4- Classe (C) :**

Est caractérisée par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

Les différentes classes sont représentées sur la figure (8)

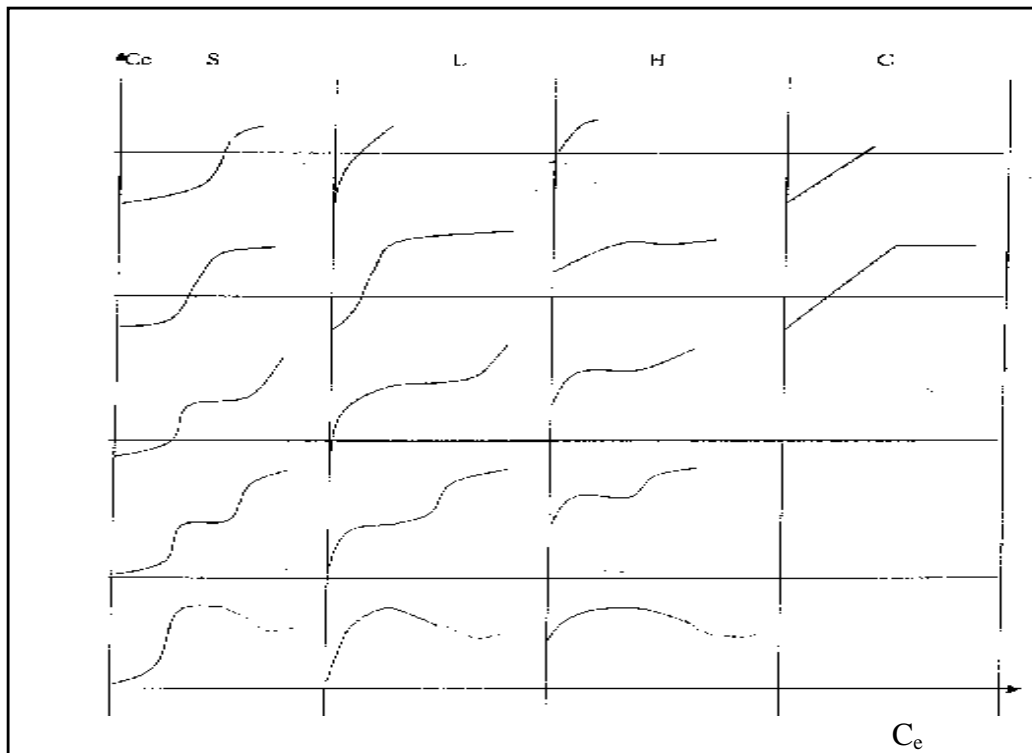


Figure (8) : Classification des isothermes d'adsorption d'après **Giles et al.**

$C_e$  : Concentration d'équilibre du soluté dans la solution.

$C_c$  : Concentration d'équilibre du soluté sur le substrat

### III.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

#### III.6.1. 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 exprimée par :

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (8)$$

Après linéarisation on obtient:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (9)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} \cdot C_e + \frac{1}{Q_0 \cdot b} \quad (10)$$

$Q_e$  : quantité de soluté adsorbée en (mg/g)

$Q_0$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)

$b$  : constante relative à l'énergie d'adsorption

### III.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est souvent un bon modèle particulièrement pour 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 :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (11)$$

Après linéarisation on obtient:

$$\ln Q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (12)$$

$K_f$  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.

### III.7. 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'adsorbât, 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.

D'autre part puisque, l'adsorption est spontanée, il se produit une diminution de l'énergie libre ( $\Delta G < 0$ ).

Par conséquent, d'après la relation :

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S \quad (13)$$

$\Delta H$  doit être négatif, donc le processus est exothermique. Deux types de chaleur d'adsorption sont à considérer:

- ❖ Chaleur totale d'adsorption est celle qui est fournie lors de l'adsorption d'une quantité d'adsorbât par l'adsorbant.
- ❖ Chaleur différentielle d'adsorption : celle dégagée par l'adsorbant à une température constante lors de l'adsorption.

La chaleur différentielle diminue avec l'augmentation du taux d'adsorption, elle est à peu près équivalente à la chaleur de liquéfaction

## Matériel et méthodes

### I. Région de SIG

#### I.1. Zone de prélèvement

La coupe de Sig est située sur la retombée nord-occidentale des Beni Chougrane, 1,5 km au sud de la ville de Sig, sur la rive droite de l'oued Sig en amont du barrage (Fig. 9). Elle est localisée en bordure du bassin, dans la zone de transition avec les séries de type marginal.

#### I.2. Cadre géologique

La série à diatomites repose sur des calcaires argileux beiges d'âge messénien. Cette série est composée de bas en haut de trois membres (annexe 3). Le premier membre comprend environ 20 m de marnes grises à gris-bleu, parfois laminées, dans lesquelles apparaissent au sommet les premiers bancs de diatomites. Sur 20 m environ, le deuxième membre est une alternance de bancs de diatomites et de marnes. Dans le troisième membre, les bancs diatomitiques alternent plus ou moins régulièrement avec des calcaires argileux et des marnes laminées sur une épaisseur de presque 30 m. Environ 40 m de sables et grés surmontent la série diatomitique. La coupe se termine par des marnes contenant deux bancs lenticulaires et peu épais de gypse, puis par des intercalations de calcaires blanchâtres et de marnes sableuses. L'ensemble est enfin recouvert par des dépôts essentiellement terrigènes et par une lumachelle attribués au Pliocène.

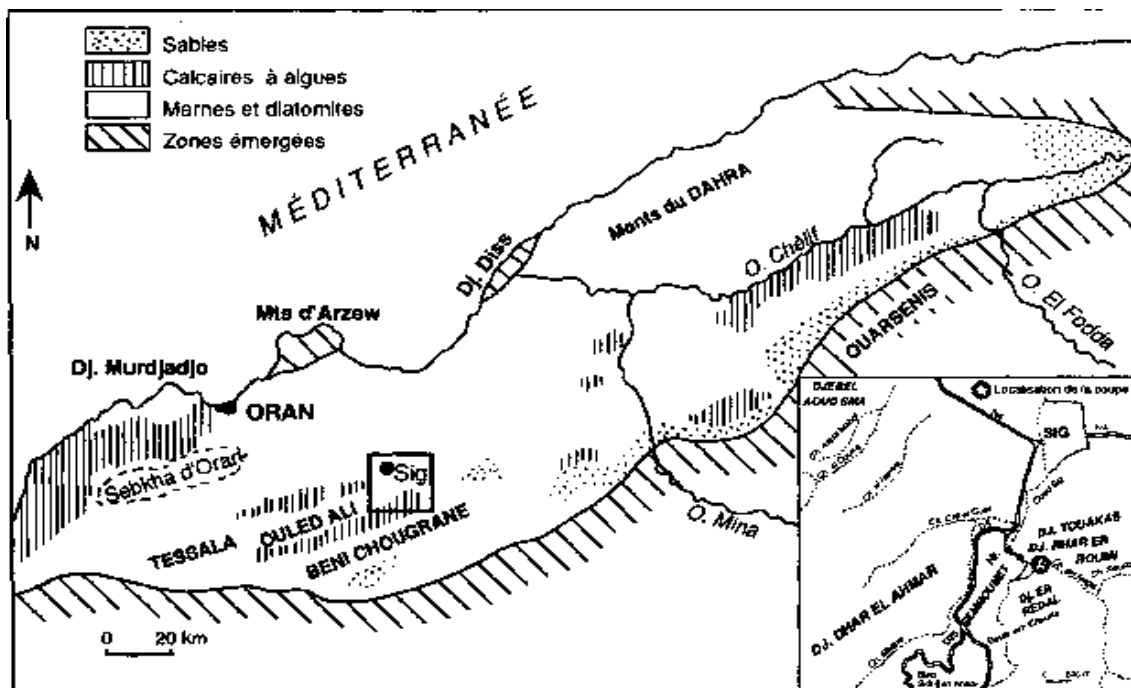


Figure (9): carte paléo-écologique de la région de Sig « l'esquisse paléogéographique de la mer à tripolis » est empruntée à Perrodon (1957). Abréviations: **Dj.**, Djebel ; **O.**, oued.

D'après l'étude de Mansour 1992, L'inventaire microfloristique a fourni 63 espèces de diatomées (29 planctoniques, 31 benthiques et 3 tychoplanctoniques), réunies en 28 genres, et 3 espèces de silicoflagellés. Les diatomées ont été subdivisées en espèces centriques (sous-classe des Centrophycidées), à symétrie radiaire, et en pennées (sous-classe des Pennatophycidées), à symétrie bilatérale. Cette division correspond à deux lignées phylogéniques et reflète deux modes de vie différents. Les centriques sont généralement planctoniques, alors que les pennées sont très souvent benthiques. Outre les espèces sans signification écologique et ayant une tendance au cosmopolitisme, on peut distinguer des planctoniques néritico-océaniques, des planctoniques néritico-littorales et des benthiques.

## II. Echantillons diatomitiques

### II.1. Diatomite naturelle

Après les prélèvements, les échantillons ont été broyés et tamisés, la fraction prédominante est comprise entre 40 et 60  $\mu\text{m}$  (figure.10). Cet échantillon est nommé tout au long de cette étude DN (Diatomite Naturelle). Avant chaque utilisation, la DN est mise à l'étuve sous une température de 105°C pour éliminer l'eau physisorbée.

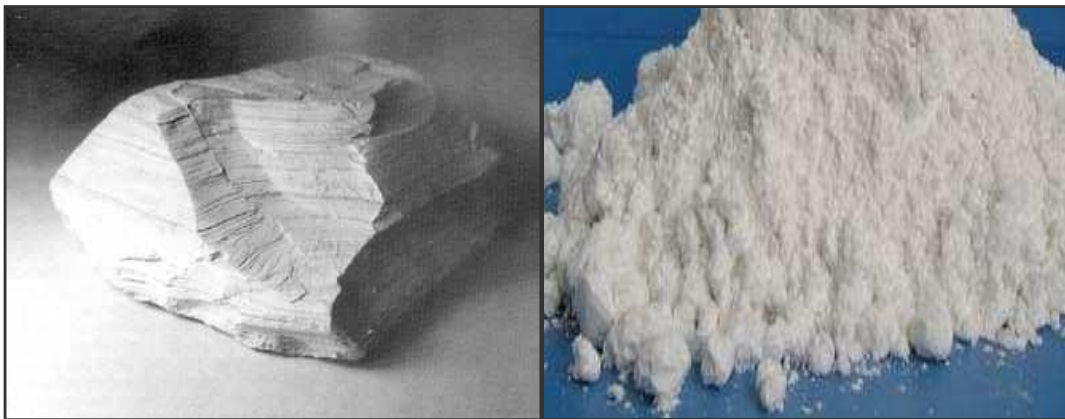


Figure (10): la diatomite naturelle (DN) avant et après broyage.

### II.2. Diatomite traitée (DT)

La diatomite traitée a été préparée en mettant en contact l'acide chlorhydrique (0,5N), avec le solide (diatomite naturelle) à raison de 10g du produit dans 200  $\text{cm}^3$  de l'eau distillée. Le mélange est placé dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant. La température du bain à circulation est contrôlée grâce à un thermostat de type Lauda et l'homogénéisation de la

solution est assurée par une agitation douce grâce à un agitateur magnétique. La durée de la réaction est de 6 heures. Cet adsorbant est nommé DT tout au long de cette étude (Hamdi et *al.*, 1998).

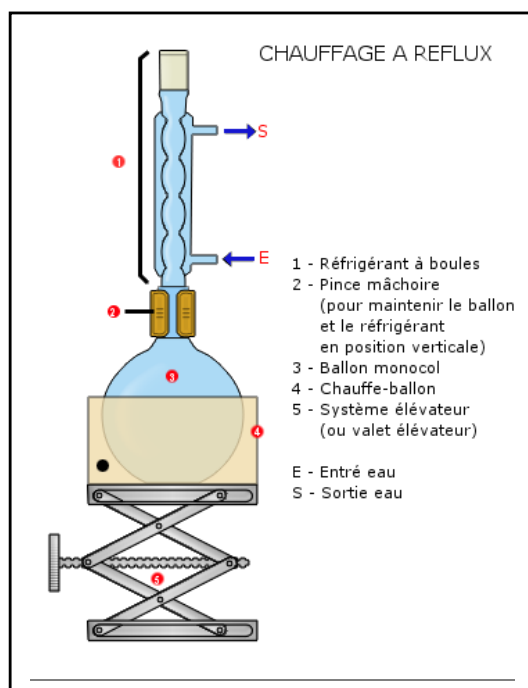


Figure (11) : montage à reflux pour la diatomite traitée (DT).

### II.3. Diatomite modifiée « DM »

Le matériau composite minéral est obtenu par mélange d'une diatomite naturelle avec un charbon de bois préalablement carbonisé à 400°C dans un rapport 70% de diatomite et 30% de charbon en masse. Après imprégnation à sec dans un mortier, le mélange est porté dans un four tubulaire à 850°C avec une vitesse de chauffe contrôlée (5°C/min). Après refroidissement, le mélange a subi une attaque chimique par un acide chlorhydrique de concentration 0,5N dans un ballon à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, le matériau obtenu est lavé abondamment avec une eau bidistillée pour éliminer les chlorures en excès. Après séchage à l'étuve à 105°C, l'échantillon est stocké dans un dessiccateur pour éviter toute contamination de sa surface. Cet échantillon est nommé diatomite modifiée (DM) (Hamdi et *al.*, 2001; hadjar et *al.*, 2007)

Le protocole expérimental est représenté sur la figure (12)

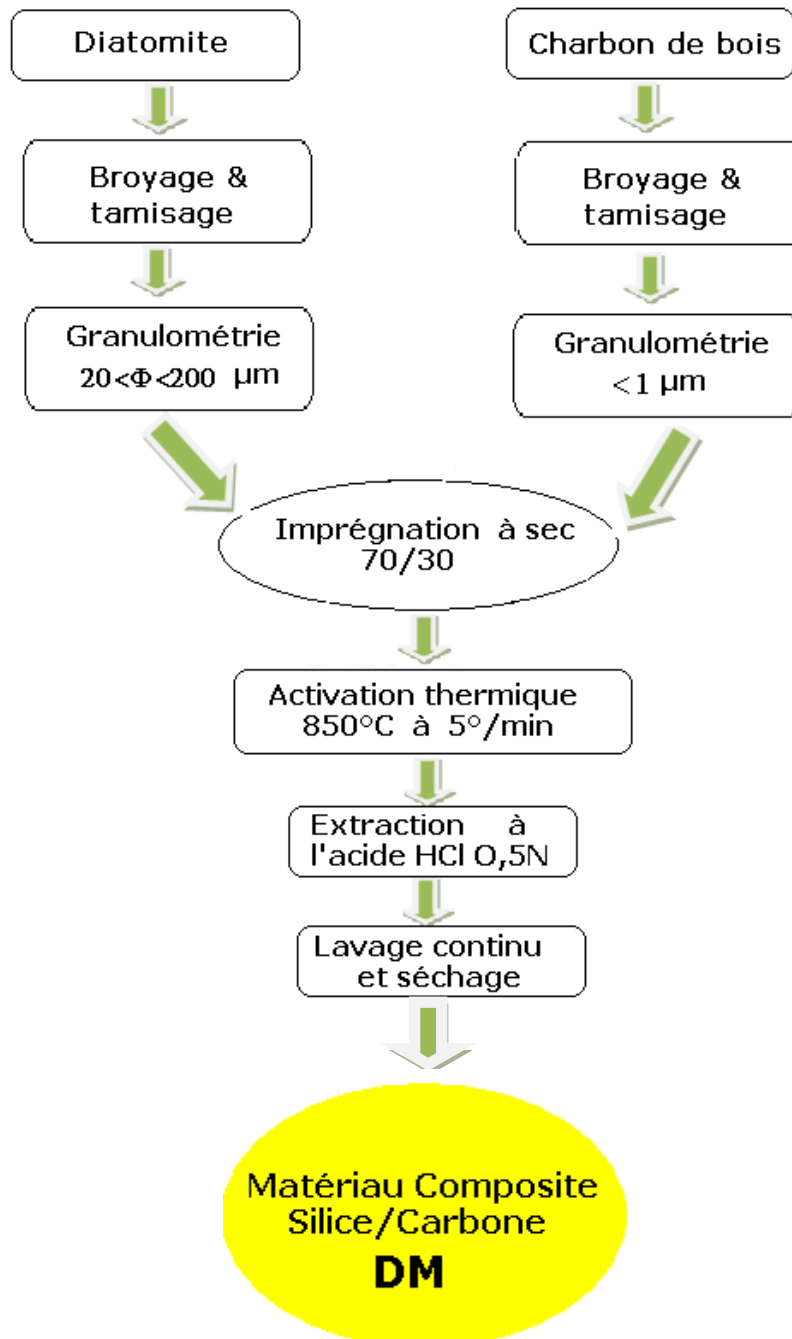


Figure (12) : Organigramme montrant les différentes étapes de préparation du DM.

Le schéma du dispositif pour la préparation de la DM est présenté dans la figure (13)

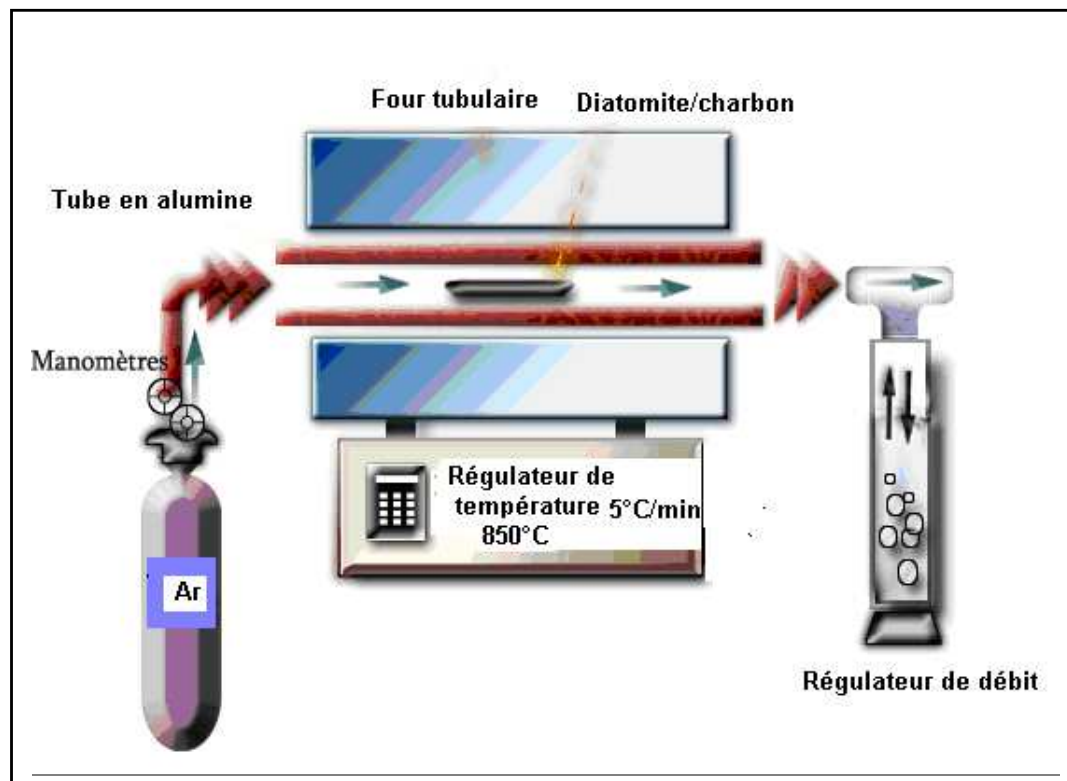


Figure (13) : dispositif expérimental de la préparation de la diatomite modifiée.

### III. Techniques de caractérisation des échantillons diatomitiques

L'étude du comportement du plomb en surface des échantillons diatomitiques passe obligatoirement par la détermination des propriétés chimiques, physico-chimiques, structurales, texturales et morphologiques de ces échantillons. En effet, la connaissance des caractéristiques des surfaces de ces adsorbants comme la nature et la distribution de la granulométrie et de la porosité, la composition chimique et minéralogique, les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique, la densité et les impuretés sont nécessaires pour comprendre et prévenir leurs comportements lorsque ces matériaux divisés se trouvent en contact d'un environnement pollué en plomb.

Cette partie est, donc consacrée à la caractérisation des échantillons diatomitiques par utilisation de plusieurs techniques expérimentales telles que : la Fluorescence X, la diffractométrie de RX (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (SIRTF), la Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA), la porosimétrie par adsorption de gaz, la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et les paramètres physico-chimiques.

Par ailleurs, il est important de préciser que la surface de solides divisés sur le plan chimique, géométrique, morphologique, thermodynamique et structurale est très complexe. C'est la raison pour laquelle, il est nécessaire d'utiliser des techniques complémentaires pour cerner le phénomène étudié. Le tableau (3) compare, à titre d'exemple, quelques techniques d'analyse de surface.

Tableau (3): Comparaison des différentes techniques utilisées pour caractériser la surface des solides

Techniques	Profondeur d'analyse (nm)	Informations
Fourier Transform Infra Red (FTIR) (Selitti et <i>al.</i> , 1989; Shimada et <i>al.</i> , 1989)	1000	Structure chimique (groupes fonctionnels)
Raman Spectroscopy	50	Liaisons et structures chimiques
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) (Ishitani, 1981, Harvey et <i>al.</i> , 1987)	3	Liaisons et structures chimiques
Secondary Ion Mass Spectroscopy (ISS/SIMS) (Scola et <i>al.</i> , 1985)	1	Energie de surface et propriétés acide-base
Mouillabilité (Danne, 1970; . Kessaïssia et <i>al.</i> , 1981)		Energie de surface et propriétés acide-base
Scanning Electron Microscopy (SEM) (Ehrurber et <i>al.</i> , 1985)et Transmission Electron Microscopy (TEM) (Oberlin ,1989),		Morphologie de surface
Scanning Tunneling Microscopy (STM) (Donnet ,1992), Atomic force Microscopy (AFM)		Morphologie de surface à l'échelle atomique
CGI (Papirer et <i>al.</i> , 1999)		Energie de surface et propriétés acide-bases
Adsorption de gaz (Kane et <i>al.</i> ,1974)		Texture poreuse (porosité, volume des pores, distribution de la porosité, surface spécifique

### III.1. Caractéristiques chimiques

Les caractéristiques chimiques des échantillons ont été explorées par deux techniques : composition chimique par fluorescence X et spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.

#### III.1.1. Fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux minéraux (céramiques, verres, glaçures, pierres,...). L'analyse quantitative sert à différencier et à caractériser les matériaux afin de connaître la technique de fabrication des objets, d'établir des classifications des collections et de retrouver les provenances à partir d'objets de fouilles découverts dans les ateliers et utilisés comme éléments de référence

La technique d'analyse comprend deux parties :

- une source d'excitation : provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet ;
- un détecteur et un analyseur de rayonnement : identifient les raies composant le spectre.

La fluorescence X est une technique d'analyse qualitative et quantitative appliquée à l'analyse de tout matériau conducteur ou non. Avant chaque analyse, l'échantillon subit une homogénéisation par broyage.

La sensibilité dépend de la méthode de préparation de l'échantillon et du matériau analysé. Elle varie avec les éléments chimiques. Elle approche le  $\mu\text{g/g}$  quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du gramme.

L'appareil utilisé pour l'analyse de la composition des matériaux est de type Philips Magic Pro équipé du module 40 "VRC sample changer (voir annexe) du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSCMulhouse , France.)

### III.1.2 Spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier

La détermination aisée de la présence de groupements fonctionnels sur une molécule fait de l'Infra-Rouge une technique d'analyse complémentaire à la RMN et la Spectrométrie de Masse lors de la détermination, de l'identification ou de la confirmation de structure de produits connus ou non.

Différents types d'analyses peuvent être réalisés :

- Spectres de vibration moléculaire
- Analyse qualitative et quantitative d'échantillons solides ou liquides
- Spectre en Microscopie Infrarouge

L'analyse IR à transformée de Fourier (SIRTF) a été effectuée par un appareil de type Perkin Elmer 160 du Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSC/Mulhouse, France. Des pastilles d'épaisseur à 2/10 mm suffisamment transparente aux rayonnements ont été préparées par mélange de façon homogène de 2 % de diatomite Avant chaque analyse, l'échantillon a subi un prétraitement thermique pour éliminer le maximum d'eau physisorbée.

### III.2. Analyse structurale par diffractométrie des RX

La diffractométrie de rayon X (XRD) est une technique souple et non destructive qui indique des informations détaillées sur la composition chimique et la structure cristallographique des matériaux normaux et manufacturés.

- **Le principe**

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à regarder l'intensité de rayon X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux. L'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffractométrie ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation. La courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme » (Jenkinset *al.*, 1996).

- **Préparation d'un échantillon**

On prélève une quantité de diatomite bien broyée et on la met dans une plaque ronde en acier inoxydable de quelques centimètres de diamètres. Puis on fait entrer la plaque dans l'appareil

de diffractométrie relié par un micro-ordinateur contenant un logiciel pour le traitement des données sous forme de graphes contenant des pics.

Le rôle de la diffraction est de déterminer les phases dominantes qui rentrent dans la composition chimique dans nos différents adsorbants à savoir la silice et d'autres composés ou impuretés comme l'argile.

Si les pics d'une phase se superposent aux pics de deux  $\theta$  avec une hauteur proche de 100% on parle de la dominance de cette phase.

L'appareil utilisé est de type Philips (Annexe 2) comprenant un générateur de haute tension de 40kV et une intensité de 30mA qui alimente un tube à rayons X avec anticathode en cuivre de longueur d'onde égale à  $\lambda = 1.421 \text{ \AA}$  (Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée de l'ENSCMulhouse, France).

### **III.3. Analyse morphologique par Microscope électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse pour visualiser des champs d'extension très variables sur des échantillons massifs, l'étendue de sa profondeur de champ font du MEB un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique (Annexe 2).

### **III.4. Analyse de texture poreuse**

#### **III.4.1. Surface spécifique**

La détermination de la surface spécifique implique de laisser entrer un gaz adsorbant extrêmement pur (azote) dans un échantillon de solide divisé de poids connu qui a été au préalable séché, pesé et débarrassé de gaz adsorbés et de vapeurs ramassées dans l'atmosphère ceci par chauffage et mise sous vide. Le gaz est admis par quantité croissante dans un système de tuyauterie de distribution.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type ASAP 2010 (annexe 2) de la société américaine Micromeritics. L'appareil est constitué d'un assemblage de plusieurs composants ayant chacun une fonction spécifique, c'est:

- Un système de distribution par tuyauterie permet l'interconnexion des échantillons, comporte un générateur de vide, un système de pression et les sources de gaz adsorbats.
- Un système de vide (vide primaire et secondaire)
- Un capteur de pression numérique à affichage numérique
- Un système de chauffage pour aider au dégazage de l'échantillon
- Des contrôleurs de températures
- Une unité temps pression
- L'ensemble est piloté par ordinateur comportant un logiciel de traitement et de gestion de données.

L'adsorption de l'azote de pureté N60 (99,9999%) est effectuée à la température de l'azote liquide (77K). Une masse connue d'échantillon est placée dans une cellule et raccordé à l'appareil. L'échantillon est dégazé pendant 12 heures au moyen d'une pompe à l'huile et à diffusion. On réalise un vide de l'ordre de  $10^{-6}$  mmHg. Une fois l'échantillon est dégazé, on amène la température de la cellule à 77K au moyen d'un vase Dewar contenant de l'azote liquide. Le gaz est introduit dans l'échantillon par programmation automatique.

### III.4.2 Distribution de la porosité

La variation du diamètre poreux en fonction du volume d'incrément de mercure a été effectuée par porosimétrie à mercure, l'appareil est de type Micromeritics type Autopor II 9220.

Cette méthode repose sur la pénétration de mercure sous pression dans les pores d'un solide préalablement dégazé. La force qui s'oppose à la pénétration d'un liquide non mouillant comme le mercure dans un capillaire de rayon R est donnée par la relation de Washburn (1921):

$$F = -2.R.\gamma.\cos\alpha \quad (14)$$

Où:

$\alpha$  est l'angle de contact,  $\gamma$  est la tension superficielle de Hg.

Sous une pression P du mercure, le rayon du capillaire ou du pore est donné par la relation:

$$R = \frac{-2\gamma \cos\alpha}{P} \quad (15)$$

Après dégazage sous vide de plusieurs heures, l'échantillon placé dans un dilatomètre en verre subi plusieurs pressions allant de  $10^5$  à  $10^8$  Pascal.

### III.4.3. Volume poreux par densimétrie

Le volume poreux des échantillons de Diatomite a été déterminé par différence des densités: apparente et réelle.

#### III. 4.3.1. Densité réelle ( $\rho_{He}$ )

Afin de déterminer la densité pycnométrique se rapprochant le plus de la densité vraie d'un corps poreux, on utilise un fluide pycnométrique, l'hélium. Son diamètre moléculaire est très faible ( $d = 0,26$  nm et ses constantes physiques à 298K sont telles que son adsorption est très souvent négligeable. A une même pression et à une même température, la méthode revient à jauger successivement les volumes  $V_1$  d'une cellule vide puis  $V_2$  de cette même cellule contenant un échantillon de masse  $m$ . La densité est donné par :

$$\rho_{He} = \frac{1}{V_1 - V_2} \quad (16)$$

Les mesures de densités ont été déterminées par un appareil de type Microméritics. Avant chaque, mesure l'échantillon est préalablement chauffé et dégazé.

#### III.4.3.2. Densité apparente ( $\rho_{Hg}$ )

La densité apparente est déterminée à l'aide d'un fluide pycnométrique qui ne mouille pas l'échantillon. C'est le mercure qui convient le mieux. De plus, nous savons que sous la pression atmosphérique, le mercure remplit tous les pores dont les rayons sont supérieurs à  $7,5\mu\text{m}$ .

Le solide de masse connue est introduit dans un pycnomètre de volume  $25 \text{ cm}^3$ ; ce dernier est relié à un ensemble de tuyauterie en verre qui débouche vers le liquide pycnométrique et une pompe à vide. Evidemment, le solide subi un dégazage poussé de 3 à 5 heures suivi d'un chauffage avant chaque immersion du liquide pycnométrique.

Connaissant les densités apparentes et réelles on peut accéder au volume poreux total, calculé à partir de l'équation suivante:

$$V_P = \frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}} \quad (17)$$

D'autre part, la porosité du solide définie comme étant le rapport du volume des pores sur le volume réelle du solide peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$P_t(\%) = \frac{\rho_{He} - \rho_{Hg}}{\rho_{He}} \cdot 100 \quad (18)$$

### III.5. Paramètres physico-chimiques

#### III.5.1. pH

Le pH du matériau est une donnée essentielle, car l'existence d'une phase minérale, sa spéciation et réactivité sont d'autant de paramètres liés au pH du milieu.

Pour la mesure de pH des échantillons diatomitiques, l'échantillon (10g) est préparé pour analyse dans un bêcher, on y ajoute 25 ml d'eau distillée, ce dernier est mis sur un agitateur magnétique muni d'une plaque chauffante (STUART heat-stir CB 162) pendant 60 min à température ambiante ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Cela nous a permis de mettre en suspension la totalité de l'échantillon et l'obtention ainsi d'un équilibre entre la phase solide et la phase liquide. La suspension est ensuite laissée au repos pendant 2 heures à l'abri de l'air. La mesure a été effectuée par un pHmètre de laboratoire de type (WTW Inolab-Level).

#### III.5.2. Détermination de l'humidité

Cette mesure permet de calculer la masse sèche utilisée lors des différentes expériences. La méthode de détermination est définie par la norme NF X 31-102. Le principe est le séchage d'une masse d'échantillon dans une étuve (Mettler 600 D 06062) à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

$$H = \left( \frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (19)$$

$m_0$  : masse de l'échantillon à la température ambiante

$m_1$  : masse de l'échantillon après séchage à  $105^\circ\text{C}$

---

## **IV. Adsorption du Plomb ionique dans un milieu aqueux**

### **IV.1. Adsorption batch**

Les isothermes d'adsorption et la cinétique de rétention du plomb ionique par les différents échantillons diatomitiques sont évalués par des essais en réacteurs fermés, parfaitement agités par mécanisme de va et vient, en absence d'écoulement ("essais en batch") et à température constante.

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement du polluant à l'interface liquide solide par l'étude de l'évolution naturelle du système "substrat solide - solution polluante" dans le temps, tant du point de vue de la cinétique de la rétention des polluants, que de l'effet du pH, et de la température. La cinétique permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre entre les solutés de la phase aqueuse (polluants) et la matrice solide ; ce temps étant d'autant plus faible que la cinétique des réactions de rétention est rapide.

### **IV.2. Cinétique d'adsorption**

Les cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants, sont réalisées en mettant en contact, par une agitation continue dans un bain thermostaté (Memmert WNB 22) muni d'un agitateur mécanique à vitesse variable (Memmert SV 1422), pendant des temps variables, dans différents erlenmeyers, des masses identiques des adsorbants avec un volume constant d'une solution du plomb de concentration connue. Le surnageant est récupéré après une filtration pour séparer la phase liquide de la phase solide, ensuite analysé le résiduel par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). 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.

Les cinétiques d'adsorption sur les différents adsorbants testés ont été réalisées dans un bain thermostaté à une température (20°C) en mettant les solutions dans des erlenmeyers fermés par du papier aluminium et contenant 50ml de solution du plomb d'une concentration initiale de 100 mg/l. La masse de l'adsorbant utilisé pour les différents matériaux est fixée à 100 mg, avec une agitation modérée de 120 tr/min.

### IV.3. 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 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 plomb dans un volume constant, et avec une masse constante du matériau.

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été déterminés en mettant en contact des solutions plombiques de 50 ml à des concentrations qui sont respectivement de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, et 150 mg/l ; avec 100 mg de la DN dans chaque solution. Les mêmes expériences, dans les mêmes conditions ont été effectuées pour la DT et la DM.

Les expériences d'adsorption du plomb ont été effectuées en régime statique. La solution contenant le Plomb ionique est agitée en présence de l'adsorbant dans un bain thermostaté avec une vitesse d'agitation de 120 tr/min.

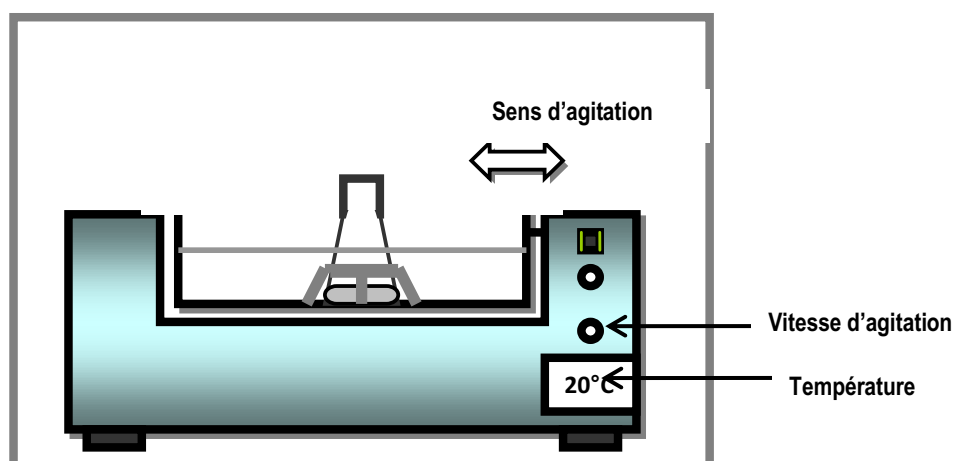


Figure (14): dispositif d'adsorption en Batch.

Ce mode opératoire est très commode pour déterminer la cinétique d'adsorption, puisqu'il permet d'agiter le flacon placé sur 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=4.

Une fois que l'adsorption en solution est terminée, les solutions sont par la suite séparées du solide par filtration. Le surnageant est récupéré, et l'on rajoute de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) pour

éviter la précipitation du plomb et analysé le résiduel ensuite par un spectrophotomètre d'absorption atomique de type VARIAN.

#### **IV.4. Effet de la température**

La température est un facteur thermodynamique très important qui régit le phénomène d'adsorption.

Pour étudier l'influence de la température sur l'adsorption du plomb dans les différents matériaux, nous avons préparé une série de solutions du plomb ionique dans des erlenmeyers de 50 ml, à des concentrations de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, et 150 mg/l ; que nous avons mis en contact avec une masse de 100 mg de la DN. Ces erlenmeyers ont été mis dans un bain thermostaté à une agitation de 120 tr/min pendant le temps d'équilibre déterminé dans la partie cinétique. Ces expériences ont été effectuées à différentes températures à savoir, 20, 30 et enfin 40°C.

Les échantillons sont par la suite séparés du solide par filtration. La solution surnageante est récupérée est ensuite analysée par un spectrophotomètre d'absorption atomique de type VARIAN. Les mêmes expériences, dans les mêmes conditions ont été effectuées pour la DT et la DM.

#### **IV.5. Effet du pH**

Dans cette étude les expériences ont été effectuées à une température de 20°C, avec une agitation continue de 120 tr/min et deux solutions plombiques à concentrations initiales qui sont respectivement de 50 et 100 mg/l. Chaque solution est mise en contact avec une masse de 100 mg de la DN. Le pH initial de la solution a été varié entre 2 et 10 par addition de NaOH et de HCl (0,1N). Le surnageant est séparé par filtration après l'équilibre d'adsorption, les concentrations résiduelles ont été mesurées par SAA.

#### **IV.6. Dosage de la concentration résiduelle**

##### **IV.6.1. La spectroscopie d'absorption atomique**

La SAA est une technique d'analyse largement appliquée (Forstner Salamons, 1980) bien adaptée et recommandée pour le dosage des métaux lourds. En outre, cette méthode est

principalement utilisée pour déterminer les niveaux de concentration en métaux lourds dans l'environnement.

Le principe de cette méthode consiste au passage du métal en solution de la forme ionique à la forme atomique qui se produit par une source thermique (source d'atomisation). Les atomes, ainsi formés passent d'un niveau énergétique fondamental (état initial) à un niveau plus élevé (état excité) sous l'effet de faisceau de lumière monochromatique (source de radiation), de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser et d'intensité incidente. L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbants la lumière selon la loi de BEER-LAMBERT :

$$A = DO = \log(I/I_0) = \zeta LC \quad (20)$$

Où:

I: Intensité de l'énergie lumineuse transmise

$I_0$ : Intensité de l'énergie lumineuse émise

$\zeta$ : Coefficient d'absorption atomique

L: Longueur de trajet

C: Concentration de l'élément à doser

#### IV.6.2. Etalonnage

La spectrophotométrie d'absorption atomique étant une méthode comparative, elle implique un étalonnage dont les résultats dépendent de la représentativité des solutions étalons par rapport aux inconnues. La gamme d'étalonnage doit autant que possible être comprise autour des valeurs en métaux 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 l'élément métallique pris en compte. Les concentrations résiduelles sont déduites de cette courbe.

## Résultats et interprétation

### I. Caractérisation des échantillons diatomitiques

#### I.1. Densité en diatomées

Les images en microscopie électronique à balayage (figure 15) nous ont permis d'affirmer que les échantillons de sédiments prélevés sont très riches en diatomites.

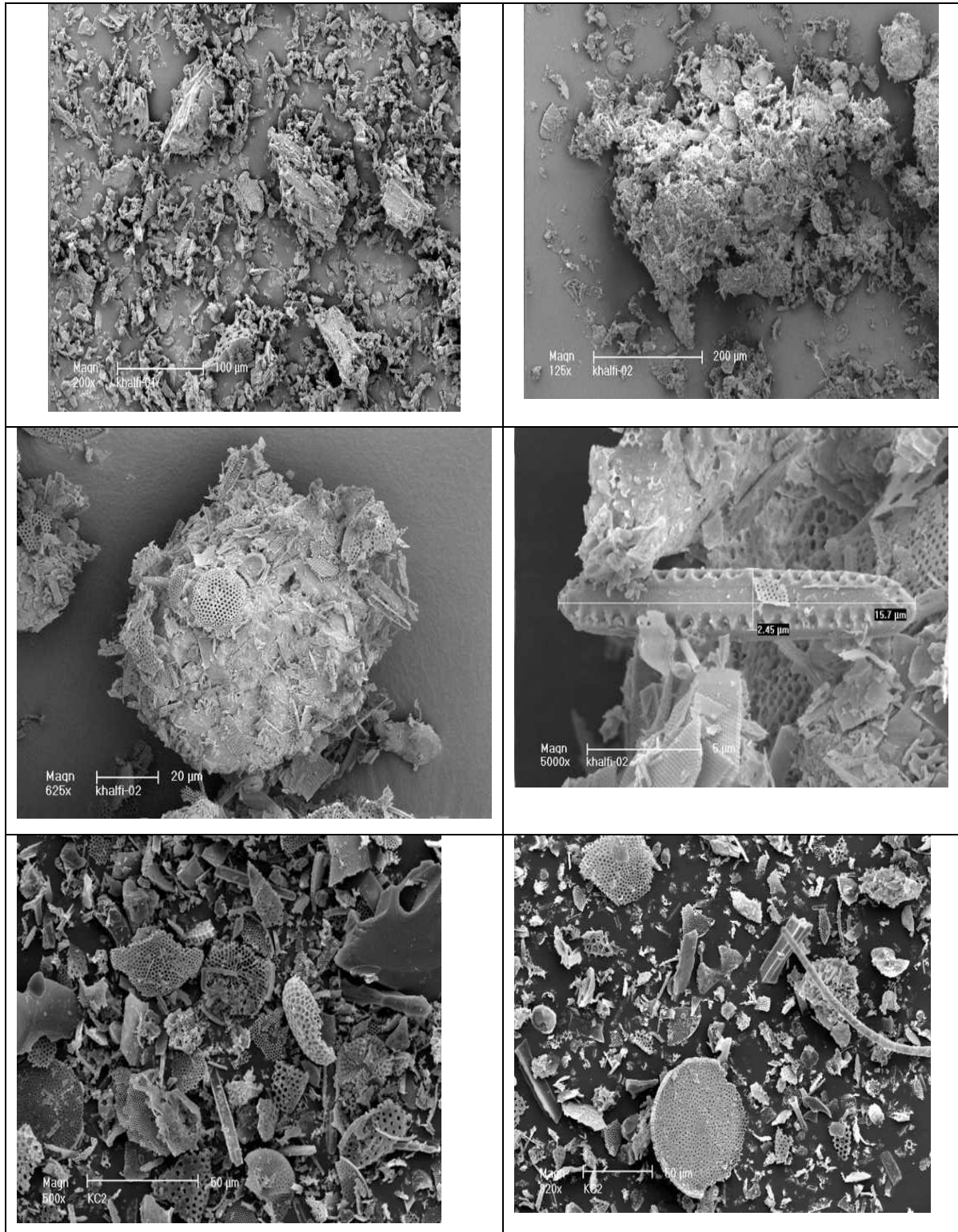


Figure (15) : Images montrant la densité en diatomée fossiles dans le sédiment prélevé

En effet, la teneur en diatomées fossiles est visiblement très dense sur les images MEB de faible agrandissement. La teneur d'un sédiment de richesse moyenne est de l'ordre de  $40.10^6$  frustules/gramme, celle d'un sédiment le plus riche est de  $300.10^6$  frustules/gramme.

Nous observons, par ailleurs, que les diatomées fossiles ne représentent aucune cimentation et leurs formes sont souvent brisées mais leurs structures restent très bien conservées.

En plus des diatomites, on a identifiée dans la plus part des échantillons des phytolithaires d'aspects variés, concrétion siliceuses élaborées à l'intérieur des cellules épidermiques de certains macrophytes fossiles.

## I.2. Identification des diatomées fossiles

D'une manière générale, les frustules de diatomées fossiles se divisent en deux groupes (Figure 16) :

- centriques (forme circulaire)
- pennées (forme allongée)

Les diatomites centriques ont un rayon d'environ  $10\mu\text{m}$ , tandis que la longueur des diatomites pennées est supérieure à  $20\mu\text{m}$ .

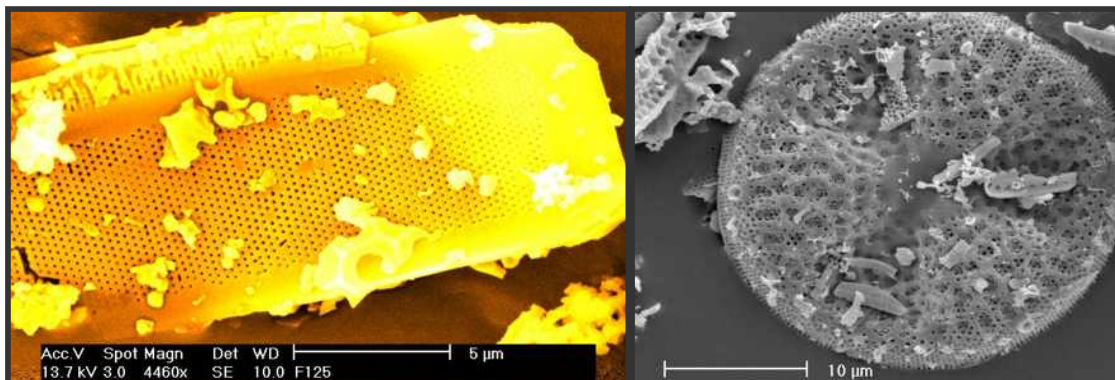
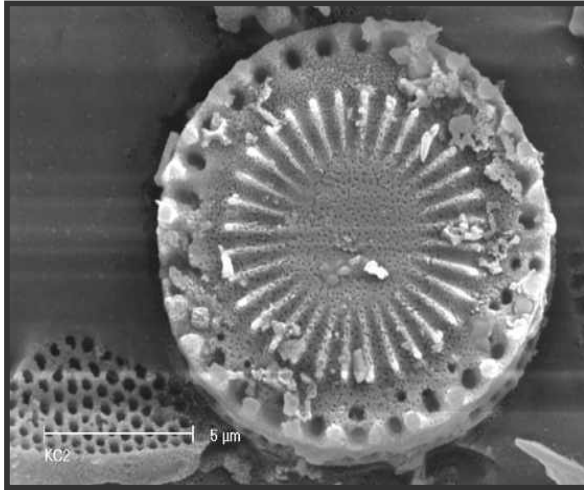


Figure (16): Images MEB de la diatomite centrique (droite) et pennées (gauche)

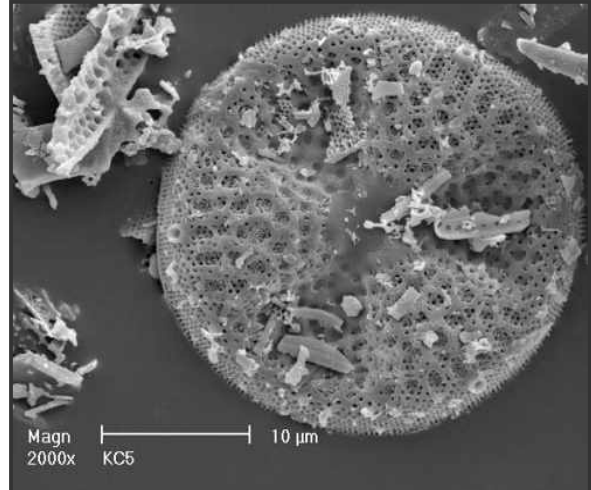
Les images prises par MEB nous ont permis aussi, d'identifier quelques espèces rentrant dans la composition de ce gisement diatomitique.

Les espèces de diatomées fossiles (figure 17.a, b, c, d) identifiées sont dans la majorité centriques du genre *Paralia*, *Actinoptyehus*, *Thalassiosira*, (Mansour, 1992) ; et présentent des « ornements », qui apparaissent comme des stries, des côtes, des perles ou une dentelle,

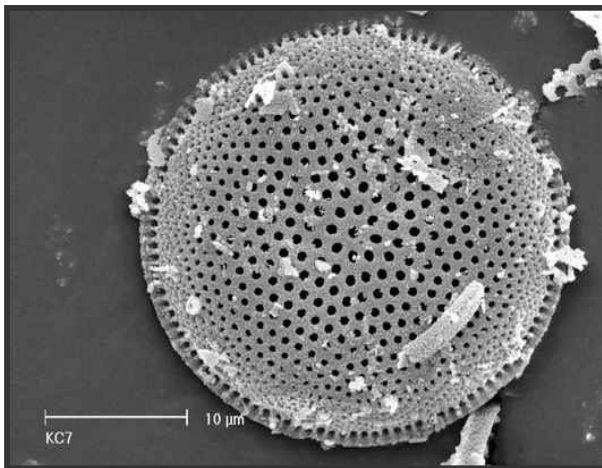
correspondant, en fait, à des regroupement de fines perforations ou aréoles, dont le diamètre est de l'ordre du micromètre. Ces perforations ou pores ont souvent une extrémité, soit du côté externe, soit du côté interne de la paroi valvaire.



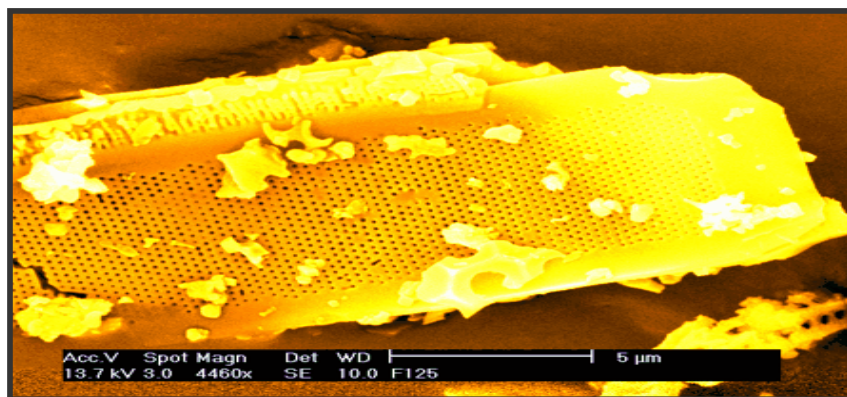
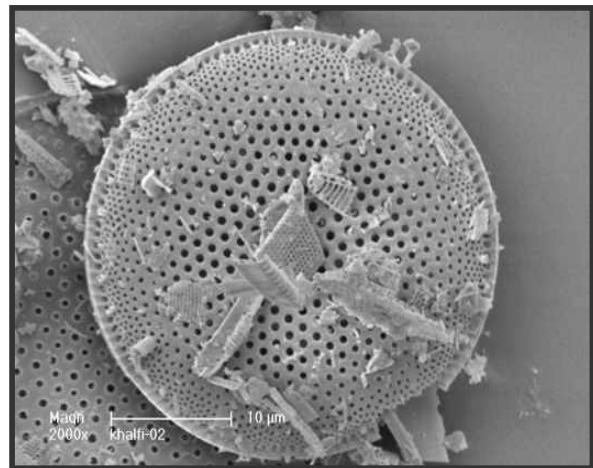
a) *Paralia sulcata* (EHRENBERG) CLEV



b) *Actinoptyeus senarius* (EHRENBERG)



c) *Thalassiosira leptopus* (GRUNOW) HASLE & FRYXEL



d) Fragment d'une diatomite pennée

Figure (17) : Quelques espèces identifiées dans les échantillons diatomitiques prélevés

### I.3. Caractérisation des carbonates de calcium présents dans la diatomite

Généralement, les sédiments riches en diatomées fossiles se trouvent associés avec les carbonates de calcium. Il serait, donc, très intéressant de mettre en évidence ces composés. La microscopie électronique à balayage munie d'une sonde aux RX est appropriée pour l'identification superficielle de ces espèces calciques. Sur la figure (18), nous observons une densité importante en calcium qui est associée chimiquement aux carbonates. Ces composés seront confirmés ultérieurement par la fluorescence X, la DRX et la spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier.

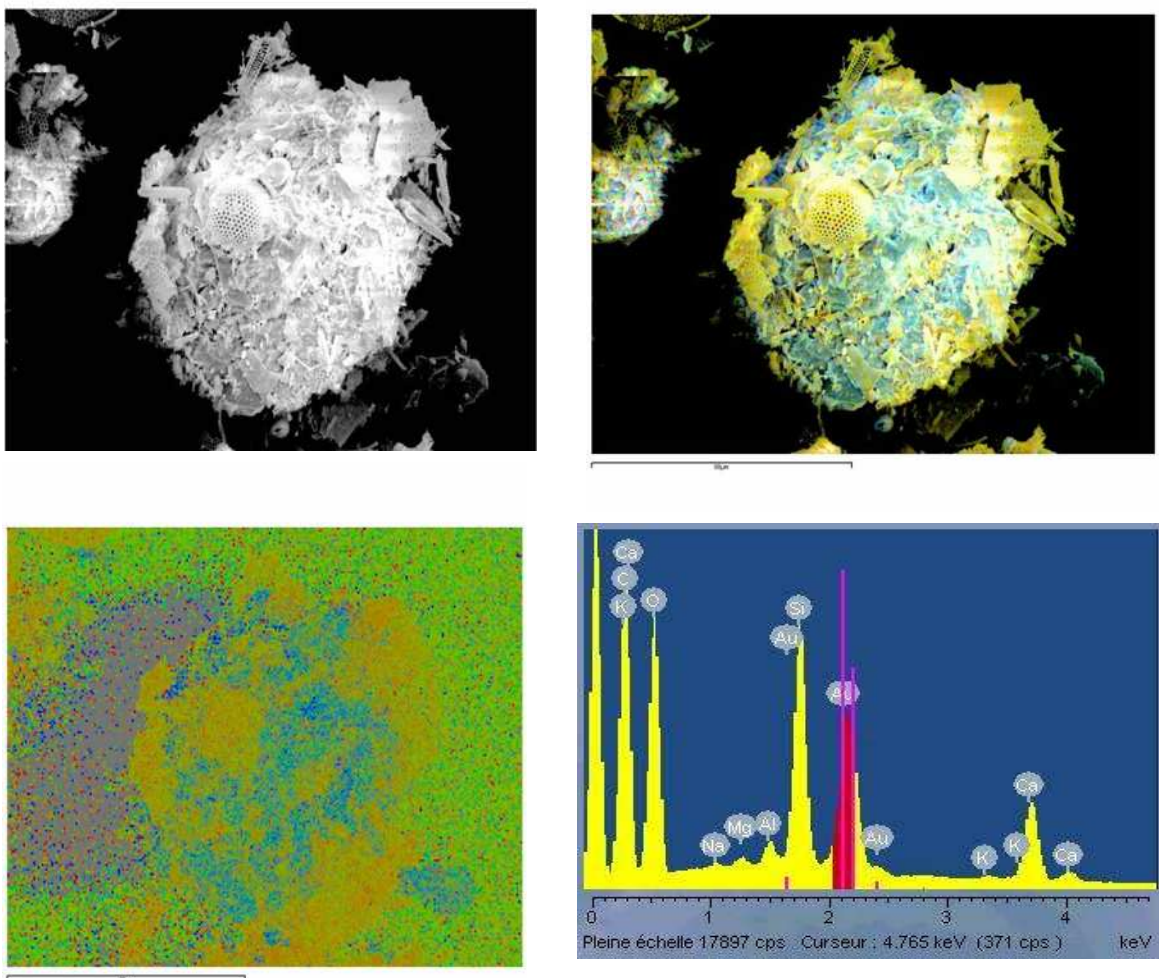


Figure (18): Observation au microscope électronique à balayage suivie d'une analyse chimique par la sonde aux RX.

#### I.4. Paramètres physico-chimiques des échantillons diatomitiques

Les propriétés physico-chimiques types des échantillons diatomitiques sont rassemblées dans le Tableau (4).

Tableau (4) : Caractéristiques types des échantillons diatomitiques

Caractéristiques types	DN	DT	DM
Humidité	7,23	8,89	2,23
pH	7,9	6,1	6,56
S, (m <sup>2</sup> /g), BET	22	12	359
d <sub>apparente</sub> , g/cm <sup>3</sup>	0,612	0,4123	0,6753
d <sub>réelle</sub> , g/cm <sup>3</sup>	2,1461	2,0912	1,8212 (*0,137)
V <sub>p</sub> , (cm <sup>3</sup> /g)	1,168	1,9472	0,9317
Pt, (%)	71,48	80,28	62,92
dp, nm	100-2000	>1000	59

(\*) Volume des micropores

A la lumière des résultats obtenus, nous constatons qu'il y a des changements profonds dans la transformation de la diatomite naturelle. En effet,

- La surface spécifique diminue presque de moitié quand on passe de la diatomite naturelle à la diatomite traitée. En revanche, le matériau composite diatomite/carbone a subi une augmentation spectaculaire de sa surface spécifique en atteignant 359 m<sup>2</sup>/g. La diminution de la surface spécifique dans l'échantillon DT est liée à l'élimination des carbonates et l'augmentation des pores sous l'effet de l'attaque acide. Dans le cas de l'échantillon DM, cette augmentation de la surface spécifique est attribuée à l'activation du charbon déposé d'une manière irréversible sur la surface de la diatomite sous l'effet des carbonates de calcium (Hadjar et al., 2007).
- La porosité a sensiblement augmenté de la diatomite naturelle à la diatomite traitée. A l'opposé, la porosité a légèrement diminué dans le cas de DM. Cette variation peut être expliquée dans l'échantillon traité par l'augmentation du volume et du diamètre des pores et par la présence du charbon plus compact dans le cas de DM.

- Le pH de DN est légèrement basique est lié à la présence des carbonates de calcium en grande quantité. Le traitement par HCl a acidifié la surface de la diatomite avec l'élimination des espèces alcalines et l'apparition des groupements silanol à caractère acide, tandis que le pH de l'échantillon DM avoisine la zone de neutralité.
- Les volumes totaux des pores montrent clairement que la diatomite naturelle et celle ayant subi un traitement acide sont de nature macroporeuse. Par contre, la diatomite modifiée est plutôt mésoporeuse avec un volume microporeux appréciable.
- Le taux d'humidité augmente avec la silicisation de la surface de la diatomite. L'élimination des carbonates de calcium par dissolution acide conduit à l'obtention d'une surface hydrophile caractérisée par les groupements silanol capables d'interagir fortement avec les molécules. A l'opposé, la modification de la diatomite par un dépôt irréversible du carbone conduit à une surface hydrophobe liée à la présence du réseau carboné en surface du matériau composite ce qui a provoqué une chute du taux d'humidité de 7 à 2.

## **I.5. Analyse de la composition chimique**

### **I.5.1. Analyse par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier**

La composition chimique faite par la fluorescence X de DN et DT est donnée dans le tableau (5). Il ressort des valeurs de la composition chimique que la diatomite naturelle est composée essentiellement de silice avec des 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 sa teneur élevée de l'ordre de 11 %. Ce taux en carbonate de calcium contamine la surface et rend l'utilisation de cette matière première dans certains domaines très difficile; en particulier, la filtration des produits alimentaires. Ce taux très élevé en carbonate de calcium peut être interprété par le fait que la formation diatomitique est partiellement recouverte et passe latéralement à des calcaires à algues et /où coralliens (Perrodon 1957 ; Rouchy 1982, 1988). Ces résultats sont similaires à ceux de Nikolaos (2007).

Après traitement acide, nous remarquons que les oxydes de calcium sont éliminés en totalité et le matériau devient silicique. Notons que le traitement acide n'a pas pu extraire les oxydes d'aluminium et les oxydes de fer qui nécessitent de fortes concentrations en acide avec une activation thermique.

Tableau (5): Composition chimique de la DT et DN

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>
DN	78,41	11,09	2,48	1,29	1,34	0,62	0,59	0,21
DT	91,46	1,45	2,23	1,11	0,89	0,64	0,98	0,33

Par ailleurs, les spectres IR des trois matériaux sont donnés sur les figures (19 à 21) :

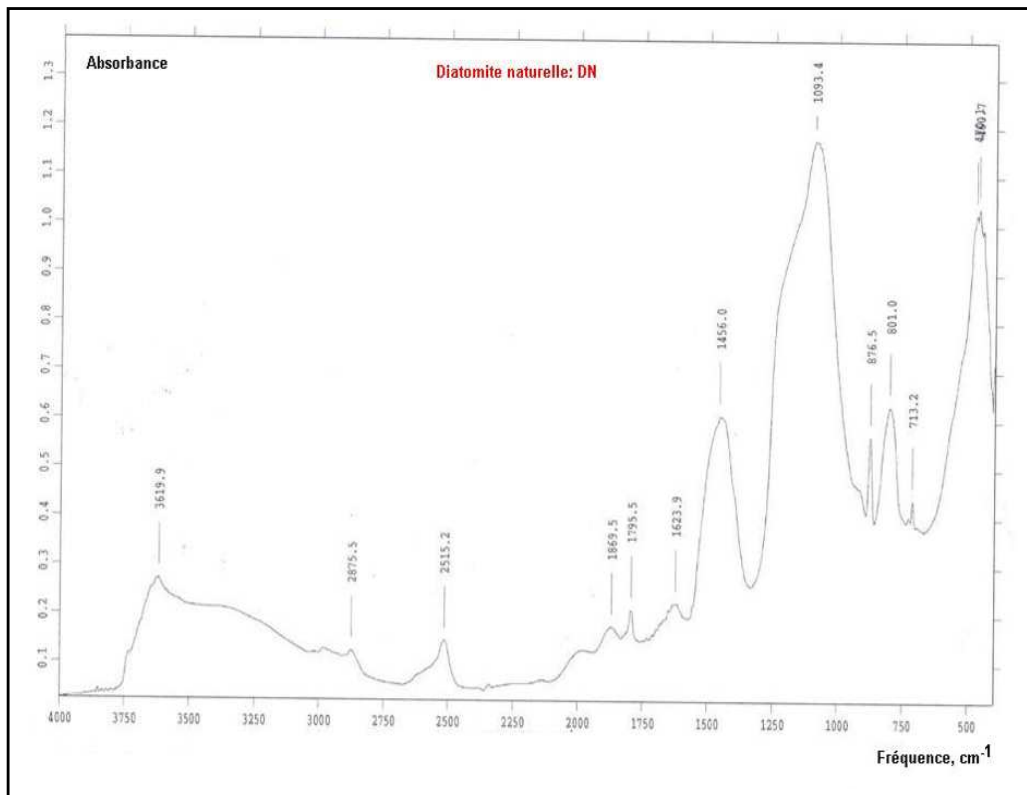


Figure (19) : Spectre IR de la diatomite naturelle (DN).

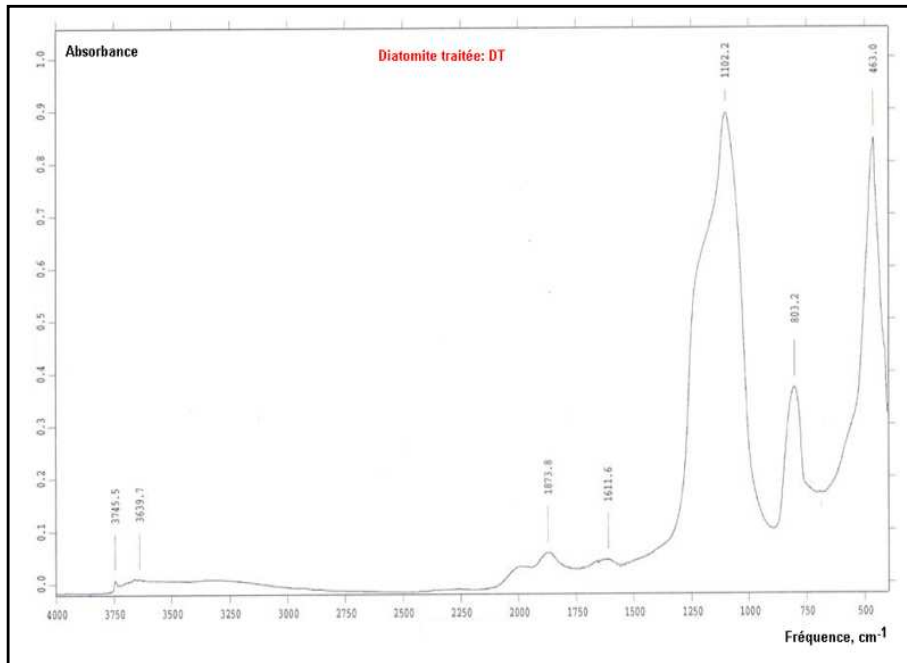


Figure (20) : Spectre IR de la diatomite traitée (DT).

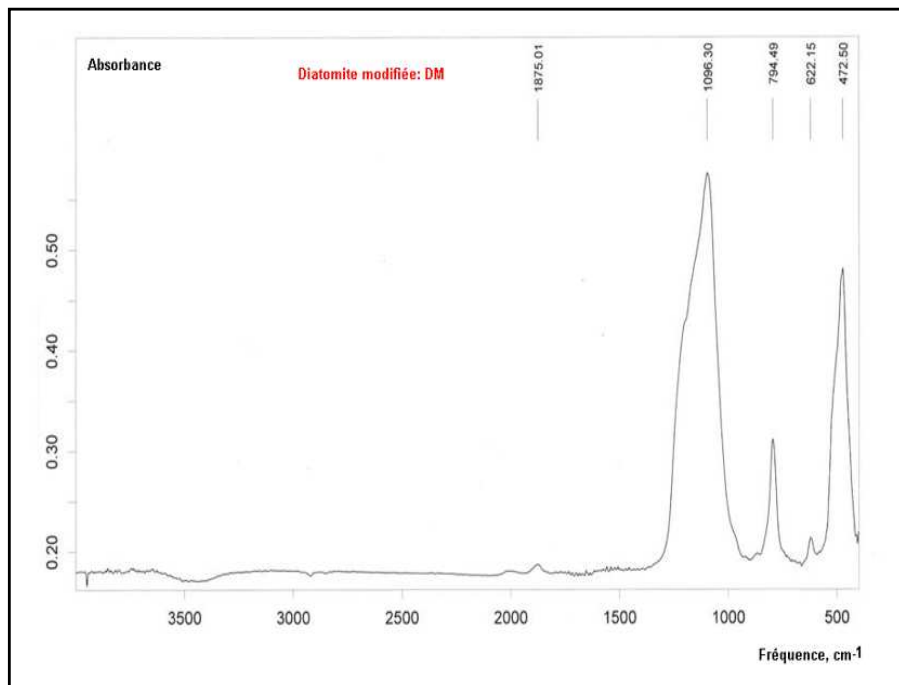


Figure (21): Spectre IR de la diatomite modifiée (DM).

Le spectre IR de la diatomite naturelle de la figure (19) est caractérisée par des bandes d'absorption à  $713,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $876,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2515,2 \text{ cm}^{-1}$  et surtout à  $1456 \text{ cm}^{-1}$  qui caractérisent les différentes vibrations de  $\text{CO}_3^{2-}$  qui sont présentés sur le spectre en accompagnés des bandes

d'absorption de Si-O, O-H à  $463\text{ cm}^{-1}$ ,  $803,2\text{ cm}^{-1}$ ,  $1102,2\text{ cm}^{-1}$  et  $1873\text{ cm}^{-1}$  ainsi que la large bande située à  $3620\text{ cm}^{-1}$  de l'eau physisorbée (Hadjar et al. 2007; Hadjar et al., 2005).

La figure (20) représente le spectre de la diatomite traitée, on constate que la DT révèle des bandes d'absorption à  $1611\text{ cm}^{-1}$ ,  $1102\text{ cm}^{-1}$ , qui reflètent les groupements siloxanes (Si-O-Si) et présente aussi des bandes à  $3748\text{ cm}^{-1}$ , et  $3639\text{ cm}^{-1}$  qui reflètent l'eau physisorbée. Entre autre, on assiste à la disparition des bandes correspondants aux carbonates de calcium. Cela confirme que l'acide a éliminé complètement les  $\text{CaCO}_3$  présents sur la terre à diatomées, donc la composition chimique de la diatomite traitée est devenue silicique.

Par ailleurs, nous constatons sur le spectre IR de la diatomite modifiée (figure.21) l'absence des bandes correspondantes aux carbonates de calcium ainsi que les bandes correspondants aux groupements OH et l'eau physisorbée. Ceci confirme la transformation de la DN dans un matériau hydrophile à un autre matériau à caractère hydrophobe.

### I.5.2. Analyse par diffractométrie de RX

Les diffractogrammes de RX des différents échantillons diatomitiques sont représentés sur les figures (22 à 24).

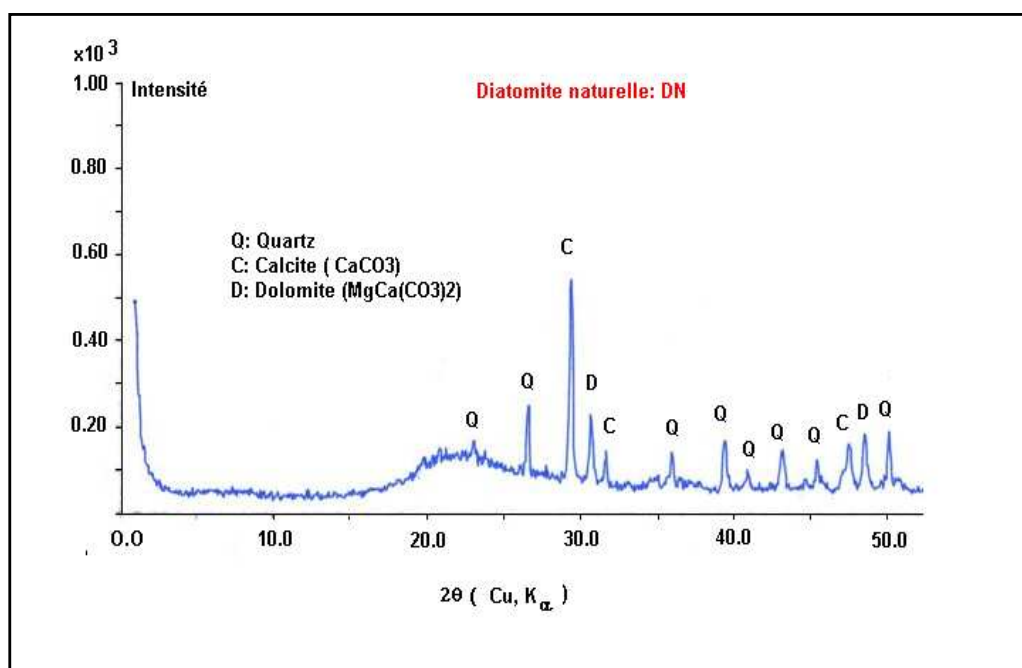


Figure (22) : Diffractomètre de RX de la diatomite naturelle (DN).

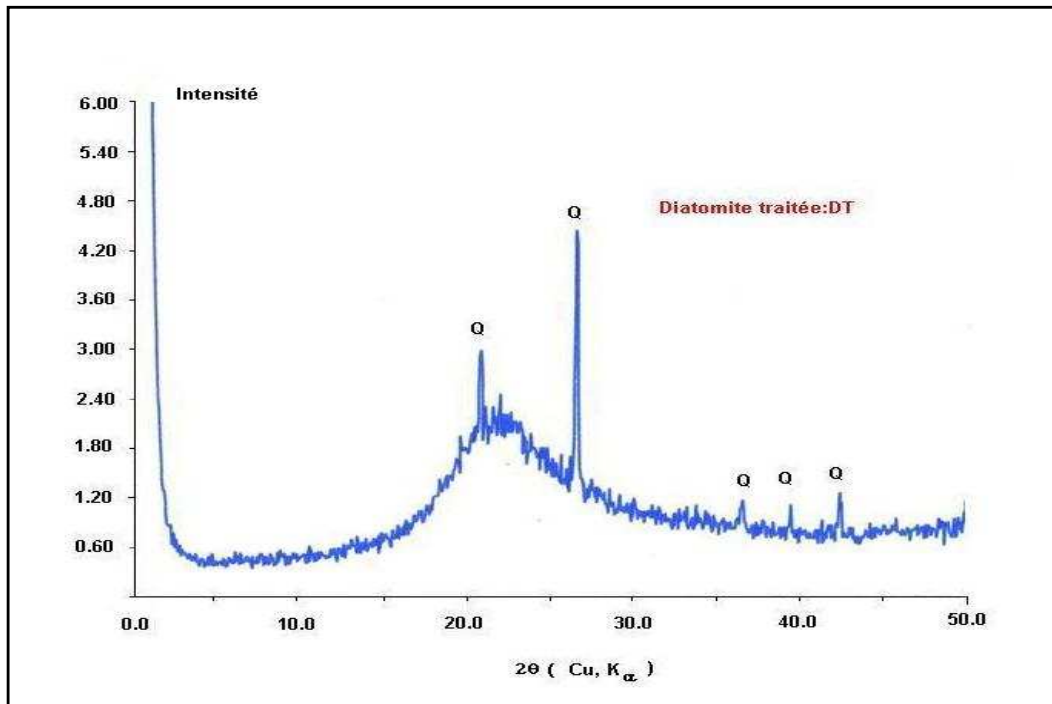


Figure (23) : Diffractomètre de RX de la diatomite traitée (DT)

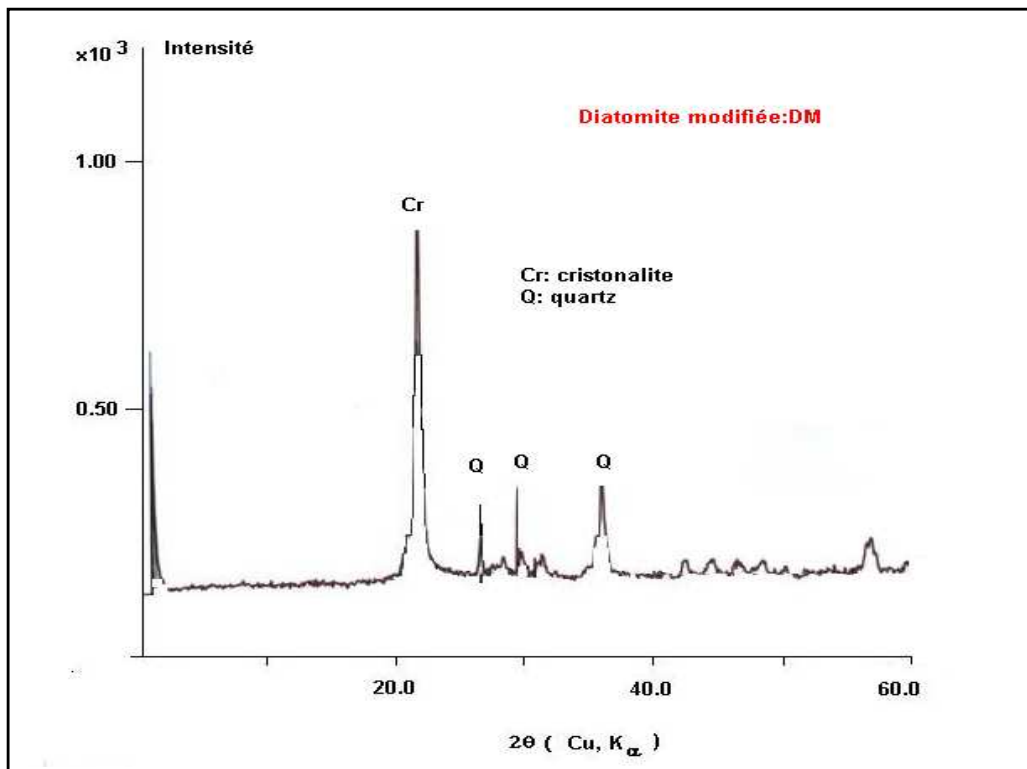


Figure (24) : Diffractomètre de RX de la diatomite modifiée (DM).

L'analyse des phases aux rayons X a montré que la diatomite naturelle renferme trois phases cristallines:  $\text{SiO}_2$  sous forme de quartz,  $\text{CaCO}_3$  sous forme de calcite et de dolomite et on trouve également le  $\text{SiO}_2$  amorphe.

Le traitement acide réduit ou élimine tous les oxydes associés à  $\text{SiO}_2$ . Le diffractogramme représenté sur la figure (23) montre une crête à 26,6 (2  $\theta$ ) qui correspond au quartz qui restait toujours présents même lorsqu'il a été traité avec de l'acide. Par ailleurs, on assiste à la disparition des raies correspondant aux dolomites et à la calcite.

Le traitement thermique et la présence du charbon a permis de modifier la structure de la silice. En effet, après calcination à 850°C, le diffractogramme de XRD a montré une nouvelle crête à 21,8 (2  $\theta$ ) par rapport à la diatomite naturelle. Ceci peut être interprété par la conversion d'une partie de la phase amorphe et de la phase cristalline quartzreuse à la structure cristobalite (Hadjadj *et al.*, 2005 ; Feng *et al.*, 1999 ; Calacal, 1987). Entre autre Kunwadee *et al* (2008) ont suggéré que certaines impuretés en particulier les carbonates de calcium qui se trouvent à la surface de la matrice amorphe de silice pourraient favoriser la transformation de la silice amorphe dans la structure cristalline à la cristobalite.

## **I.6. Caractérisation de la texture poreuse par MEB**

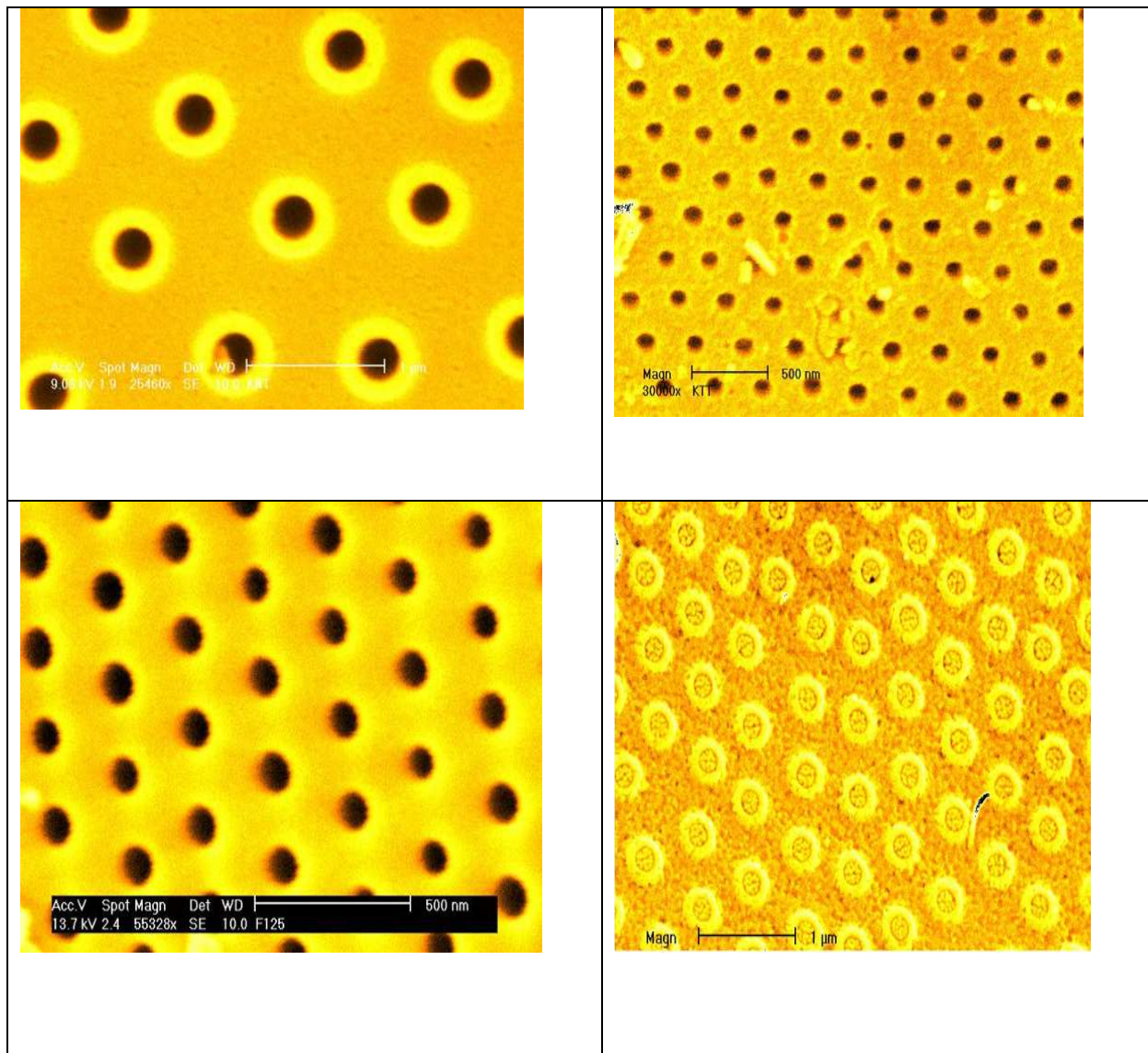
### **I.6.1. Diatomite naturelle**

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, ...)

Les figures (25 à 28) illustrent les différentes formes de pores de la texture poreuse de la diatomite.

On peut distinguer 4 grandes catégories de pores :

- 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



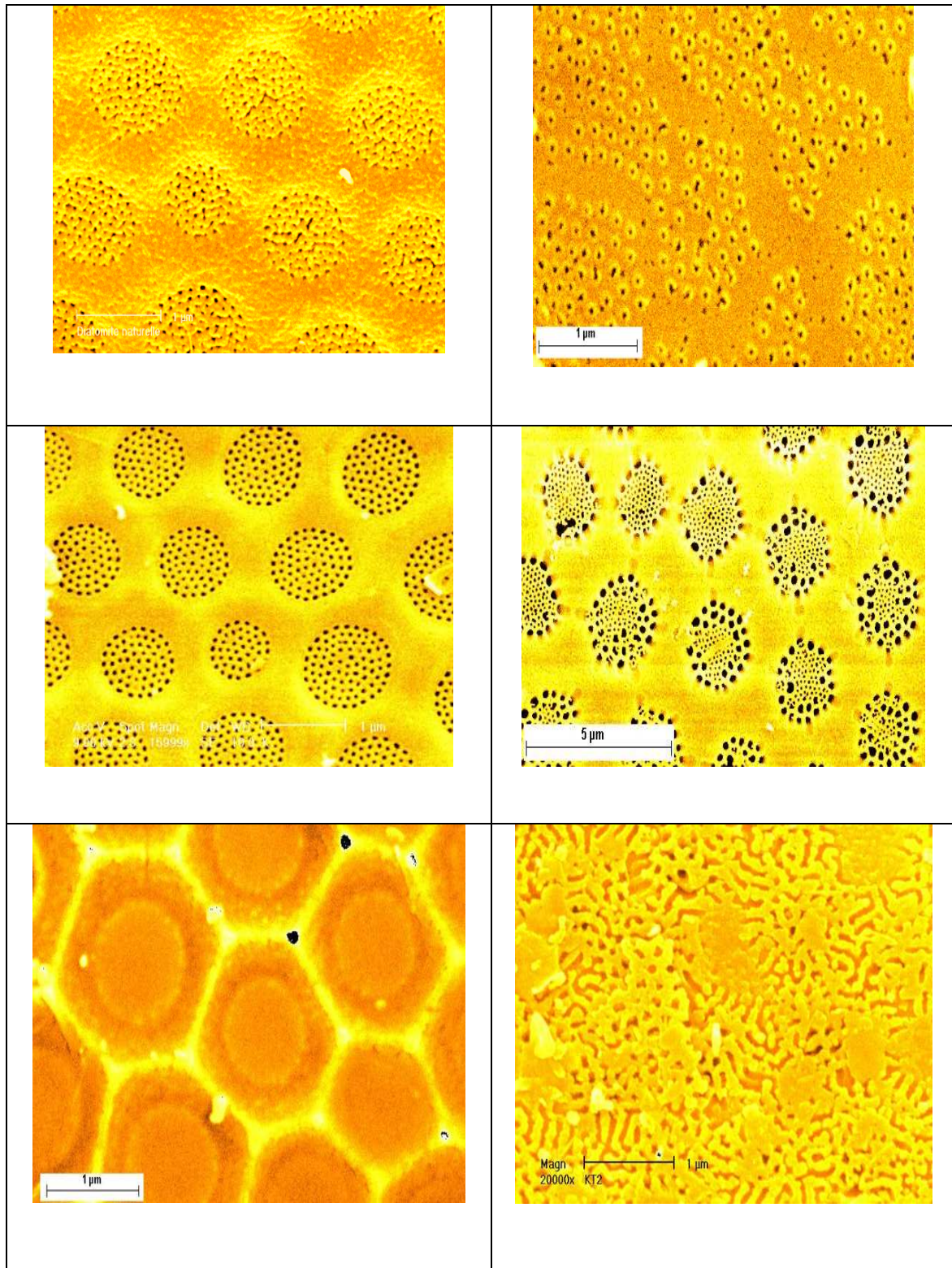


Figure (26): Réseau poreux sous forme de filtre

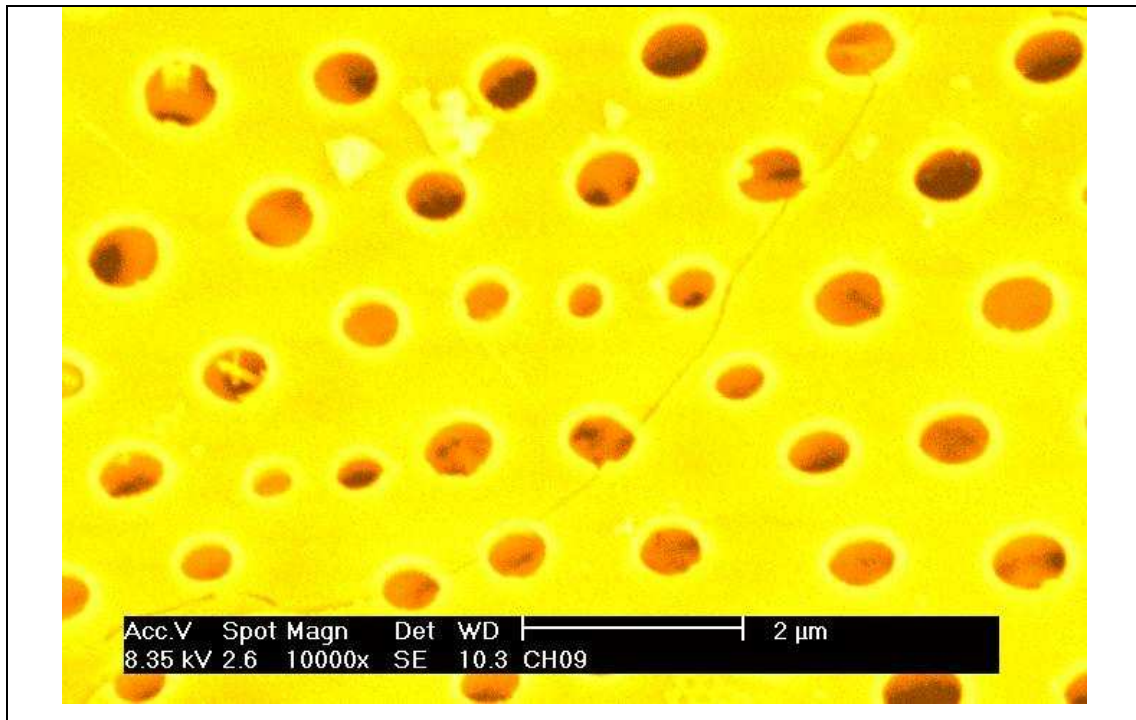


Figure (27): Pores de formes circulaires irrégulières dans la matrice poreuse

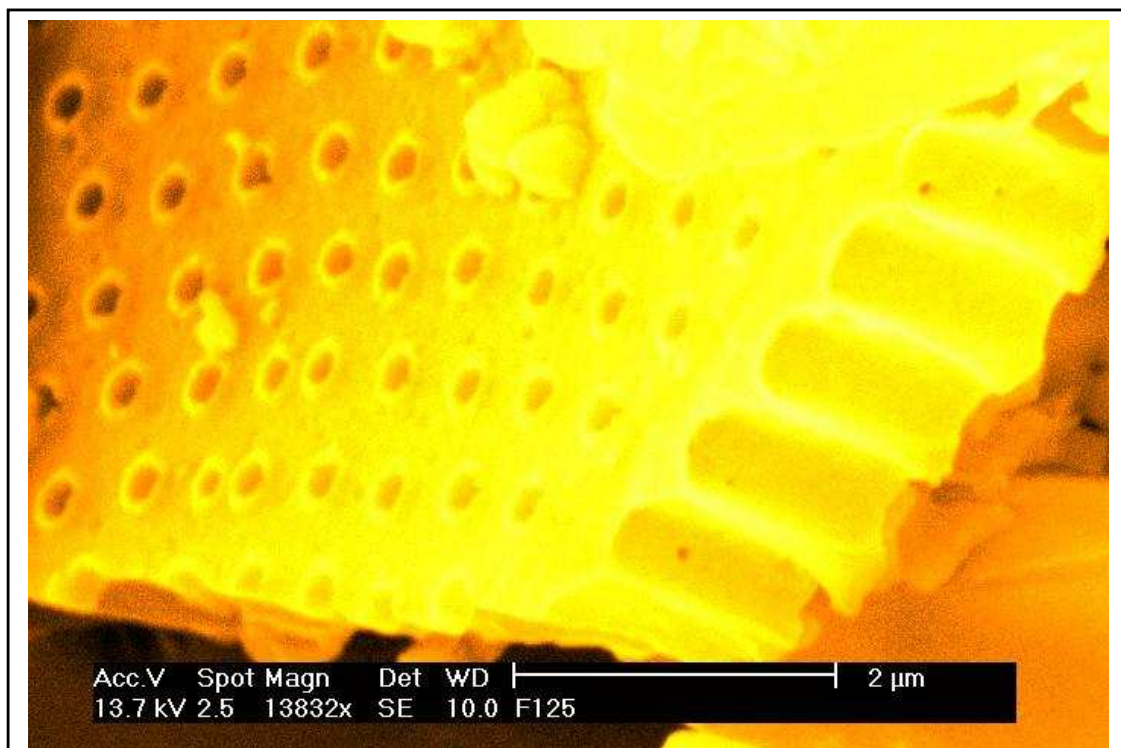


Figure (28) : Pores de forme cylindrique de structure régulière dans la matrice poreuse

### I.6.2. Diatomite traitée

Les images des figures (29, 30) montrent que le traitement de décalcification provoque sous l'effet de la température l'augmentation de la taille des pores. Ces résultats sont similaires à certains travaux rapportés dans la littérature. En effet (Wang, 2005) a constaté que lavage acide de la diatomite naturelle a augmenté la taille des pores de 1,34–2,81  $\mu\text{m}$  à 2,81–7,50  $\mu\text{m}$ .

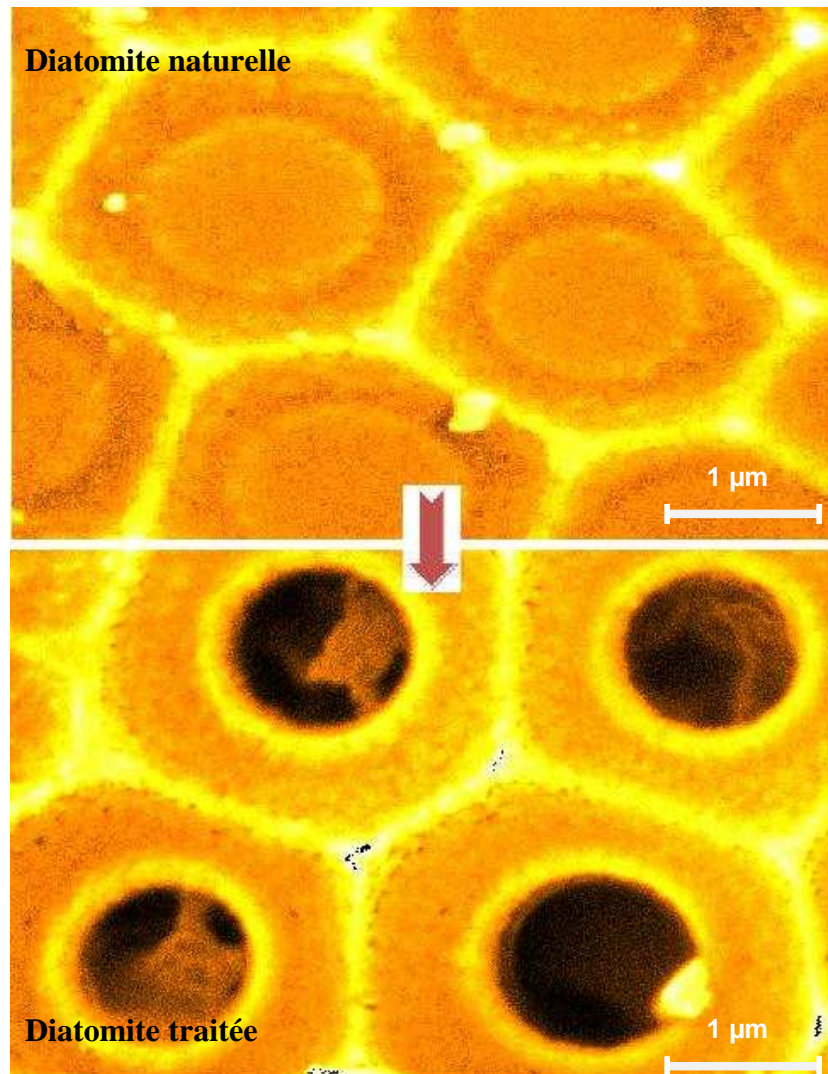


Figure (29) : Elargissement des pores après attaque par HCl.

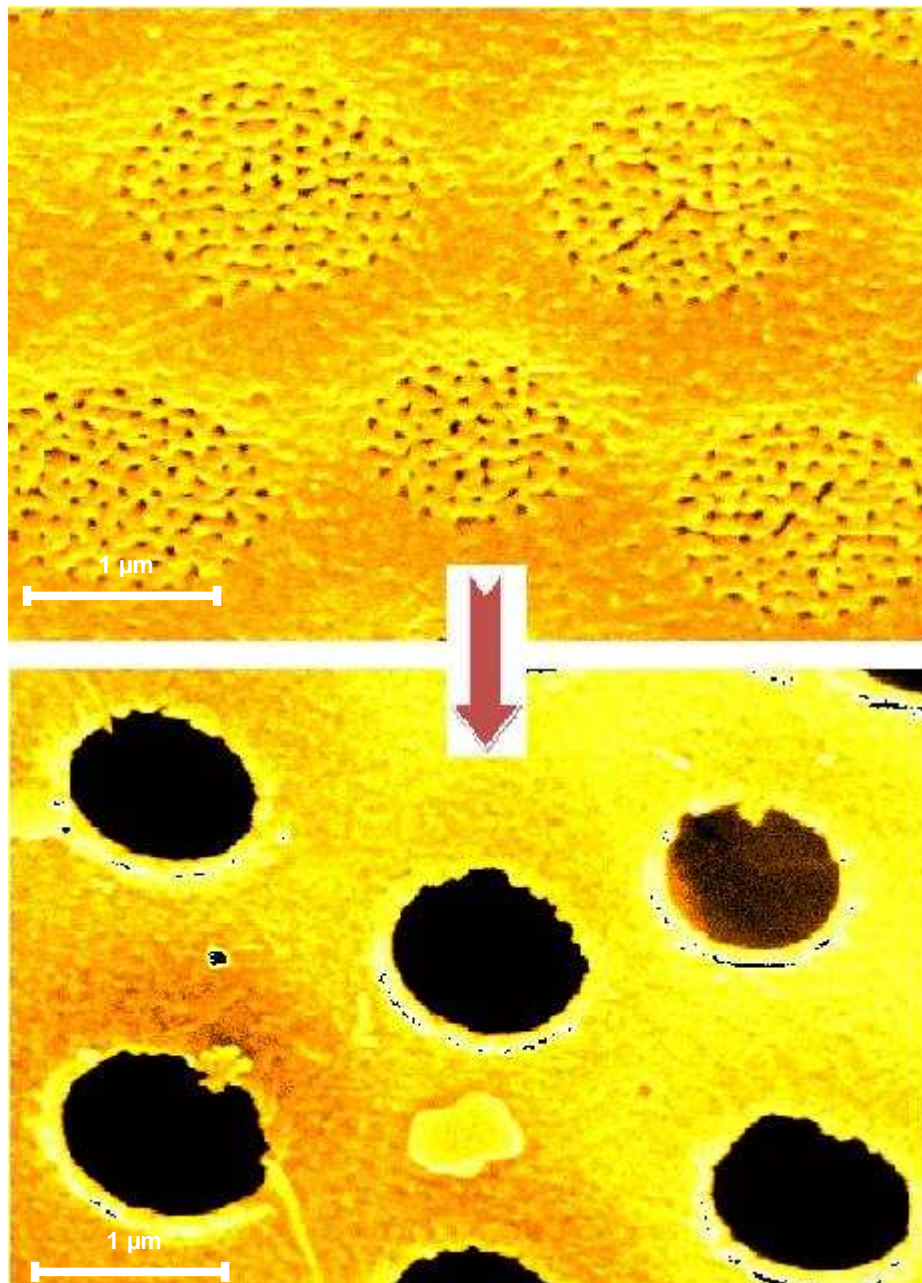


Figure (30) : éclatement de la membrane filtrante sous l'effet de l'attaque par HCl.

### I.6.3. Diatomite modifiée

Sous l'effet de la température (800°C) et en présence des carbonates de calcium, le matériau carboné a subi une activation et une forte adhésion sur la matrice poreuse silicique comme le montrent les images de la figure (31) (Hadjar *et al.*, 2007).

Garcia-Santamaria *et al.* (2001) ont étudié les propriétés de la silice amorphe colloïdale calcinée en fonction de la température de calcination. Cette étude a confirmé que les groupements hydroxyles les plus ionisants ont été enlevés durant la calcination. En conséquence, ces changements ont un effet significatif sur l'enlèvement de colorant, qui est tributaire non seulement de la structure des pores de la diatomite, mais aussi de la surface des groupements fonctionnels.

L'adhésion irréversible du carbone en surface de la diatomite a conduit à la formation d'un composite minéral de surface hydrophobe en mesure d'adsorber des molécules organiques dans l'eau.

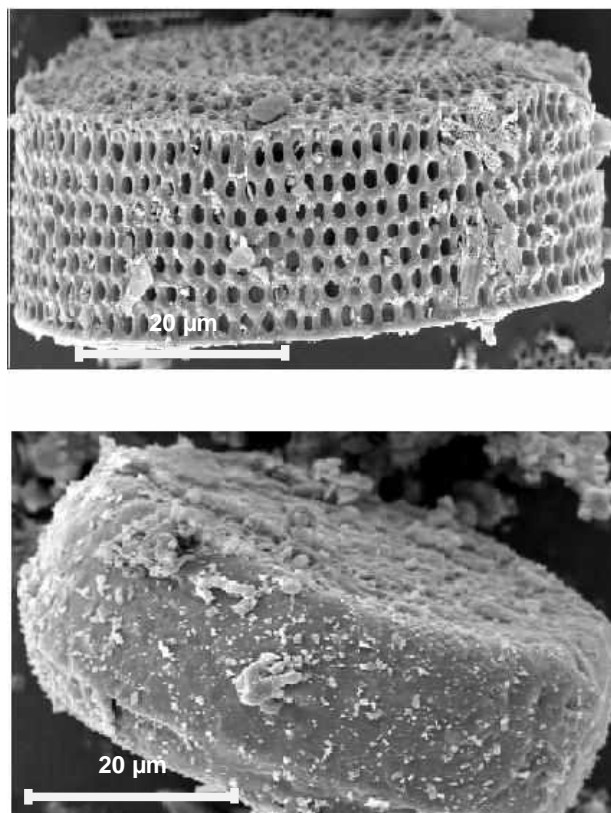


Figure (31) : Dépôt irréversible du carbone en surface de la diatomite.

Le tableau (6) ci-dessous rassemble l'évolution des propriétés de la diatomite naturelle au matériau composite minéral.

Tableau (6): Propriétés du DN, DT et DM

	Surface	Structure	Affinité avec l'eau	Polarité de la surface	S, m <sup>2</sup> /g	Diamètre moyen des pores, Å
DN	Macroporeux	Multiphase Quartz, Calcite, Dolomite	Hydrophile	Moyennement Polaire	22	≤1000
DT	Macroporeux	Monophase Quartz	Très Hydrophile	Très polaire	11	≥1000
DM	Mésoporeux et microporeux	Cristobalite	Hydrophobe	Apolaire	359	51

## II. Elimination du plomb ionique par adsorption sur les échantillons diatomitiques

### II.1. Cinétique d'adsorption de la DN, DT et la DM

L'influence du temps du contact sur l'adsorption du plomb ( $Pb^{2+}$ ) sur les trois matériaux étudiés sont représentés sur la figure (32). Ces courbes ont permis de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre chaque adsorbant et adsorbat.

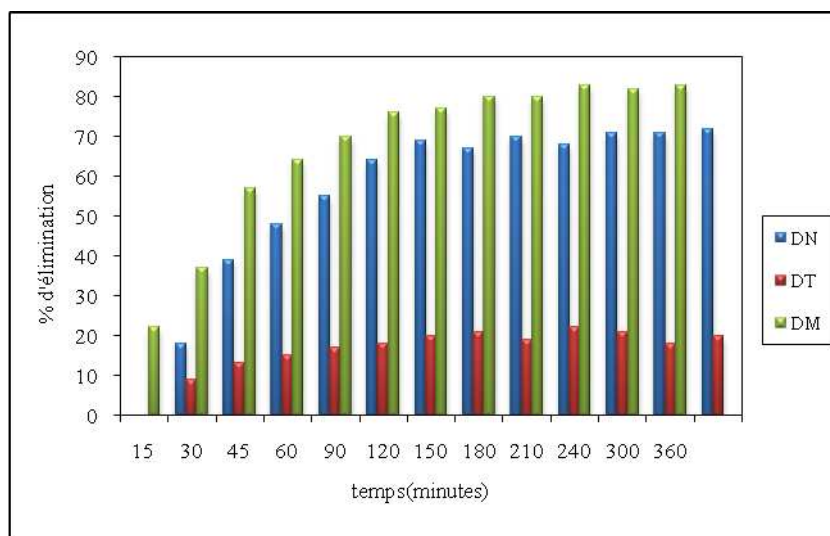
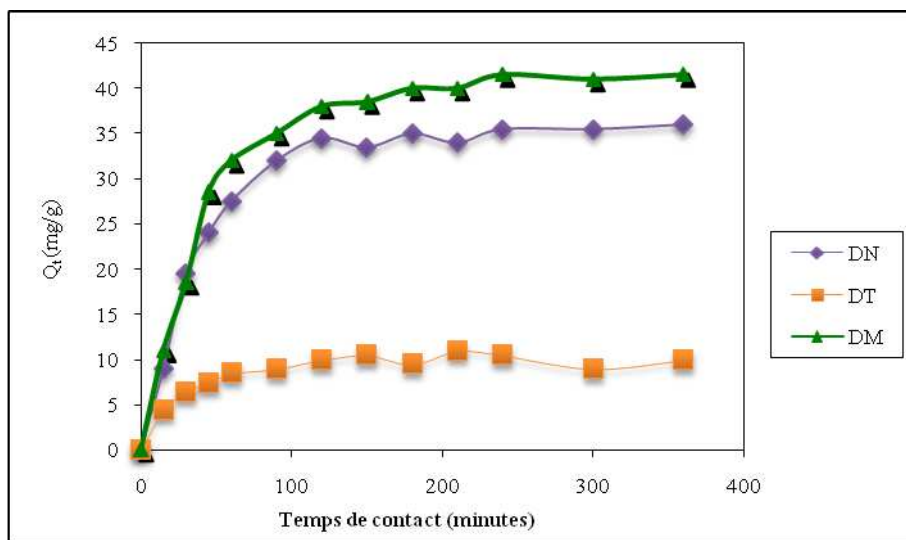


Figure (32) : Cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT, et la DM à 20°C, et pH = 4.

Nous constatons que la cinétique d'adsorption pour la diatomite naturelle est très rapide, où 62% de la concentration initiale est adsorbée au bout de 120 min, la pente de la courbe

devient presque nulle ce qui montre que l'équilibre d'adsorption est atteint, le temps d'équilibre pour la DN est fixé à 2 heures.

Par ailleurs, la courbe cinétique de diatomite traitée se caractérise par la même allure que la DN, où 10% de la concentration initiale est adsorbée au bout de 90 min, la pente devient nulle ce qui montre que l'équilibre d'adsorption est atteint, le temps d'équilibre pour la DT est fixé à 120 min.

Tandis que, la cinétique de la diatomite modifiée se caractérise par une adsorption très rapide durant la première heure d'adsorption, puis la pente de la courbe s'adoucit un peu durant la deuxième heure et devient nulle dans la troisième, le temps d'équilibre de la diatomite modifiée est fixé à trois heures.

Les temps d'équilibres obtenus pour les trois adsorbants sont courts par rapports à certains temps d'équilibres rapportés dans la littérature qui dépassent les 24 heures (Elprince et *al.*, 1980; Siantar et Fripiat, 1995; Kim et *al.*, 1996).

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; Yaneva et Koumanova, 2006; Belkacem et *al.*, 2009).

## II.2. Modélisation de la cinétique

Les modèles de cinétique peuvent être utiles pour comprendre les mécanismes d'adsorption des métaux lourds et d'évaluer la performance de l'adsorbant pour l'élimination des métaux.

Un certain nombre de modèles de cinétique ont été développés pour décrire la cinétique de l'élimination des métaux lourds. La cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents matériaux est décrite par le modèle pseudo-premier ordre et le modèle pseudo-second-ordre.

### II.2.1. Modèle pseudo premier ordre

L'équation pseudo-première ordre peut être écrite comme suit:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (3)$$

Où

$Q_t$ : (mg / g) est la quantité de adsorbat adsorbée au temps t,

$Q_e$ : (mg / g) la capacité d'adsorption à l'équilibre,

$K_1$ : ( $\text{min}^{-1}$ ) la constante de vitesse du modèle pseudo-premier ordre et t (min) le temps.

Les pentes des courbes,  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps d'agitation, sont utilisées pour la détermination de  $K_1$ .

Le tableau (7) représente les valeurs  $K_1$ , les capacités d'adsorption à l'équilibre théorique ainsi que les coefficients de corrélation correspondant pour chaque équation.

Les coefficients de corrélation, montrent que ce modèle n'ajuste pas la cinétique de l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  sur les trois matériaux. Ce résultat est corroboré par les valeurs de  $Q_{\text{théorique}}$  et  $Q_{\text{expérimentale}}$  qui ne sont pas identiques.

Boyd et al.(1947) Suggèrent que si la diffusion à travers le film est l'étape contrôlant la vitesse d'adsorption, la pente des courbes issues de l'équation (3) 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. Ce modèle a été appliqué à la sorption du triacétate de cellulose du chloroforme sur le silicate de calcium (Trivedi et al., 1973). En outre, ce phénomène est décrit dans la littérature pour de nombreux couples adsorbat-adsorbant dont : mercure (II)-oxyde de zirconium, arsenic-hématite, Nickel-kaolin (Ho et Mckay, 1998).

Par ailleurs, Seki et Suzuki (1997) ont signalé que la cinétique de sorption du Pb (II) sur un sorbant composé de biopolymère d'acide alginique et d'acide humique peut être approchée d'une réaction de pseudo-premier ordre à l'expression de Lagergren basée sur la complexation du métal.

Tableau (7) : paramètres obtenus selon le modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  sur la DN, DT et DM à 20°C et pH=4.

	$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$Q_{\text{expérimentale}}(\text{mg/g})$	$Q_{\text{théorique}}(\text{mg/g})$
DN	0,0115	0,79	32,2	17,33
DT	0,004	0,48	9,5	3,89
DM	0,0115	0,84	40,1	22,38

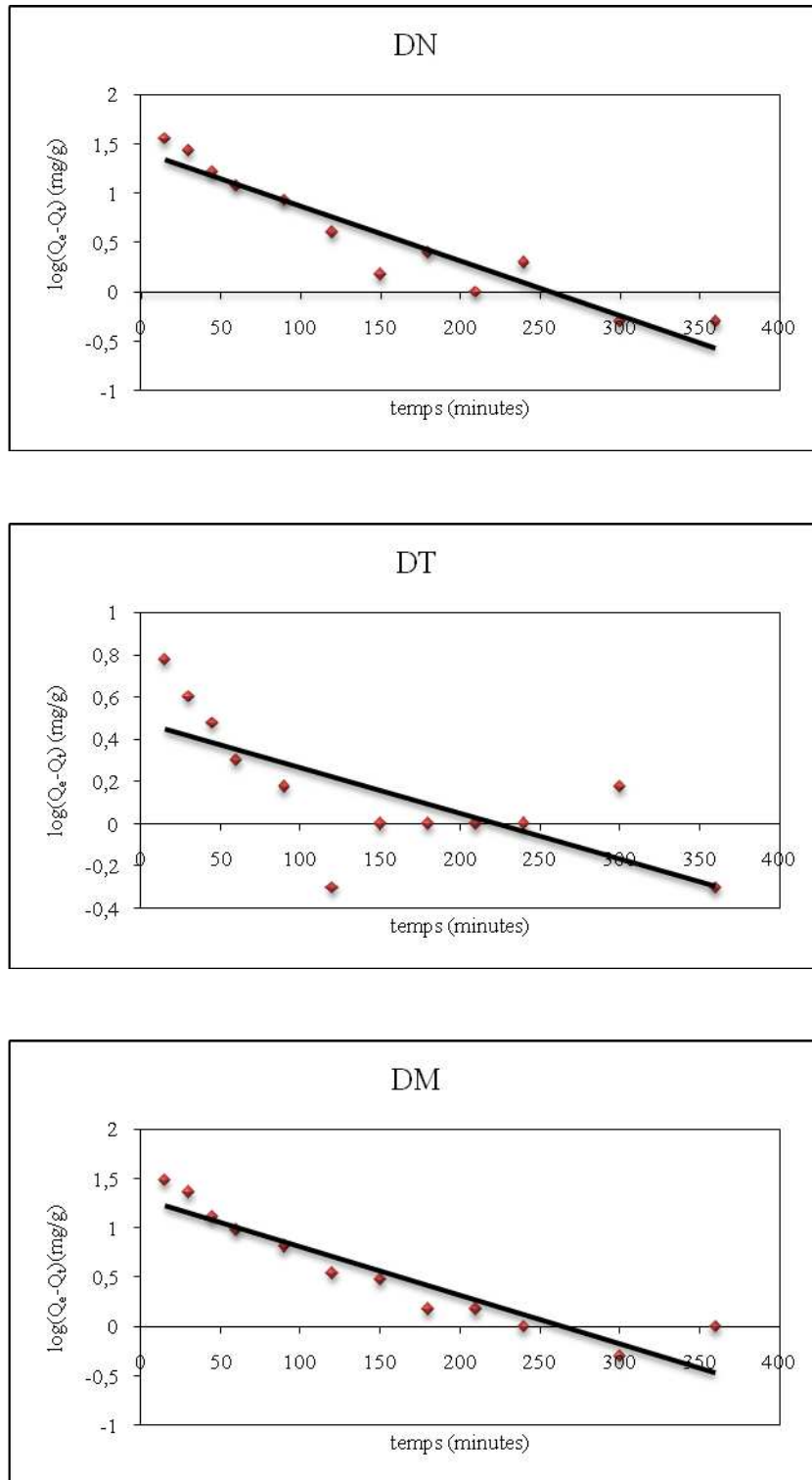


Figure (33): Courbes cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour l'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur les différents matériaux à 20°C et pH=4.

## II.2.2. Modèle pseudo-second ordre

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

Où :

$K_2$ : (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) est la constante de vitesse du second ordre

$Q_t$ : (mg / g) est la quantité de adsorbée à temps t (min)

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

La vitesse initiale de l'adsorption est écrite comme suit :

$$h = K_2 Q_e^2$$

La figure (34) montre les tracés linéaires de  $t/Q_t$  en fonction de t du modèle pseudo-second ordre de l'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur la DN, DM, et DT à 20°C et pH=4.

Les constantes des vitesses, les coefficients de corrélation, les valeurs  $Q_{théoriques}$ ,  $Q_{expérimentales}$ , et le facteur d'approche à l'équilibre sont également exposées dans le tableau (8).

Les coefficients de corrélation sont 0,99, 0,98 et 0,99 respectivement pour DN, DT et DM. Ces valeurs montrent que ce modèle ajuste très bien la cinétique d'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur les trois matériaux. Ce résultat est corroboré par les valeurs de  $Q_{théo}$  et  $Q_{exp}$  qui sont presque identiques.

Cependant la vitesse de l'adsorption décroît dans cet ordre : DN, DM, DT.

L'applicabilité de la cinétique du modèle pseudo-second ordre, suggère que la l'implication des réactions chimiques est le principal facteur qui contrôle le processus tout au long de l'étape d'adsorption (Suleman et al., 2009; Ho et al., 2001).

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; Tseng and Tseng, 2005).

Les valeurs de  $R_w$  qui sont limités entre 0,024 et 0,084 pour les trois échantillons diatomitiques indiquent que l'adsorption s'est très rapprochée de l'équilibre (Feng et *al.*, 2009).

Toutefois, les adsorbants utilisés dans notre étude sont des particules de petites tailles (forme pigmentaire), et le poids moléculaire de l'adsorbat est assez élevé (plomb). Donc, le modèle pseudo-second ordre est bien adapté pour ce type de système d'adsorption (Feng et *al.*, 2009).

En général, plus la taille des particules des adsorbants est grande, plus il y'a une augmentation de la valeur  $R_w$  et plus il sera difficile d'atteindre l'équilibre d'adsorption (Feng et *al.*, 2009).

Cependant,  $R_w$  ne dépend pas seulement de la taille des particules de l'adsorbant, mais aussi sur les propriétés de la solution, l'adsorbant et de l'adsorbat (Feng et *al.*, 2009).

Tableau (8): paramètres obtenus selon le modèle pseudo-second ordre de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT et DM à 20°C et pH=4.

	$h$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$Q_{eex}$ (mg/g)	$Q_{ethe}$ (mg/g)	$KQ_e$	$t_{ref}$ (min)	$R_w$
DN	1,66	0,99	32,2	34,48	0,048	360	0,054
DT	1,06	0,98	9,5	10,3	0,10	360	0,027
DM	1,32	0,99	40,1	43,47	0,030	360	0,084

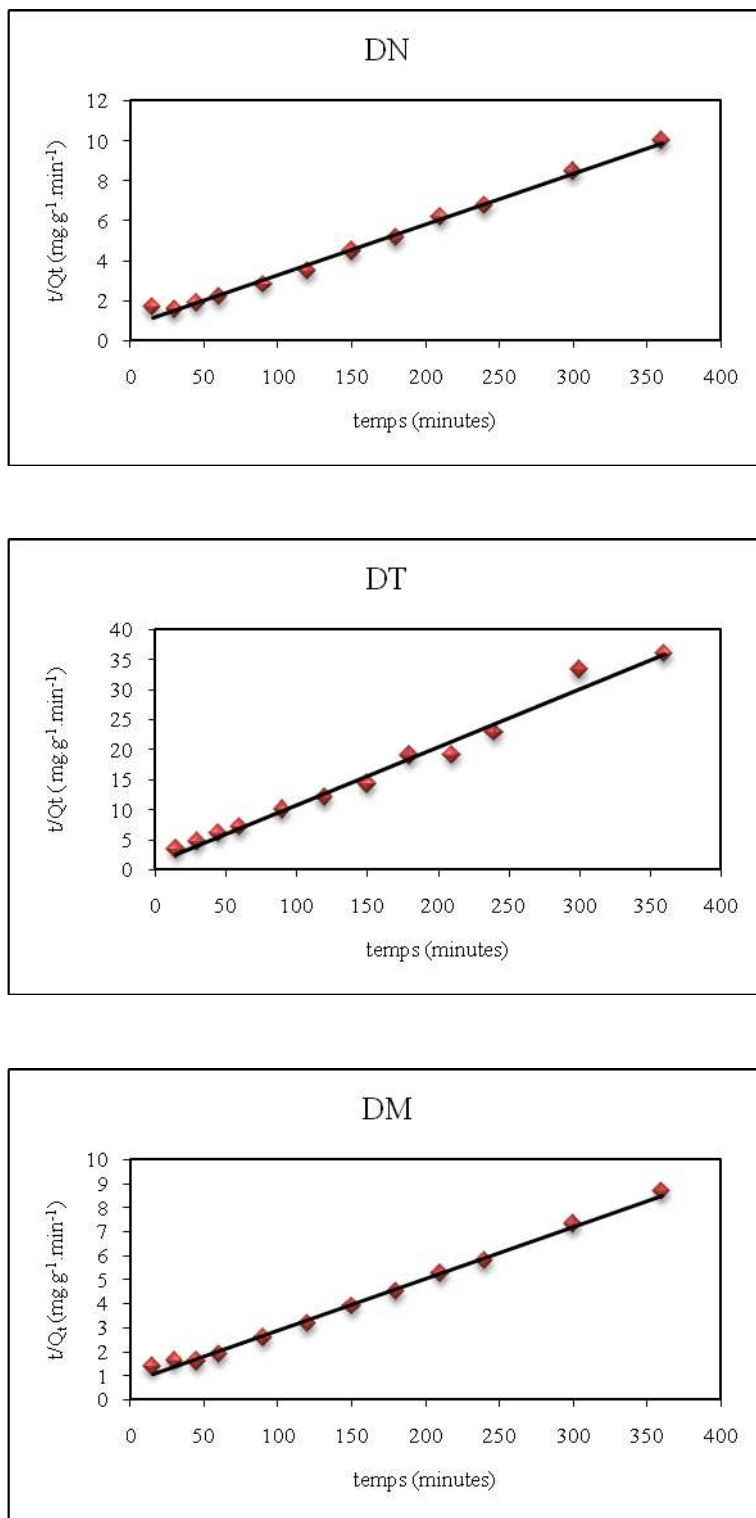


Figure (34): Courbes cinétiques du modèle pseudo-second ordre pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  sur les différents matériaux à  $20^\circ\text{C}$  et  $\text{pH}=4$ .

### II.2.3. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est souvent lié à la réaction chimique entre les groupes fonctionnels des adsorbants et les ions métalliques, formant ainsi des complexes inorganiques, des complexes organométalliques ou d'une réaction d'échange de cations en raison de la forte capacité d'échange cationique de certains adsorbants (Ho et *al.*, 2001; Ozacar et *al.*, 2006).

Du point de vue mécanisme, pour interpréter les données expérimentales, la prévision de l'étape limitante est un facteur important à prendre en considération dans le processus de sorption (Sarkar et *al.*, 2003).

Bien que les études de cinétique et les isothermes d'équilibres aident à identifier les processus de sorption, la prévision des mécanismes est nécessaire à des fins de conception. Pour un processus de sorption liquide-solide, le transfert de soluté est généralement caractérisé par un transfert de masse externe (diffusion de la couche limite) ou à la diffusion intraparticulaire ou les deux à la fois (Vadivelan et *al.*, 2005).

L'adsorption peut être décrite par les trois étapes consécutives qui sont les suivantes:

- Transfert des solutés de la solution par le biais du film extérieur de l'adsorbant. Sauf pour une petite quantité où l'adsorption s'effectue sur la surface extérieure,
- La diffusion des solutés dans les pores de l'adsorbant, une autre quantité sur la surface externe de l'adsorbant,
- Adsorption de solutés sur les surfaces intérieures des pores et les espaces capillaires de l'adsorbant.

La dernière étape est considérée comme une réaction d'équilibre des trois étapes, elle est supposée être rapide et considérée négligeable. Donc, le taux global de sorption sera contrôlé par l'étape la plus lente, ce qui serait soit la diffusion dans le film ou de la diffusion dans les pores de l'adsorbant.

Dans le modèle développé par weber et Morris (1963); la diffusion intraparticulaire est donnée par l'équation suivante:

$$Q_t = K_p \cdot t^{1/2} \quad (7)$$

Où:

$Q_t$ : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  (mg/g)

$K_p$ : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )

Pour déterminer le mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption et la diffusion intra particulaire les portions linéaires ont été utilisées. Certains travaux ont montré que les portions de  $Q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  représentent des multilinéarités, ce qui est typique pour le processus d'adsorption qui se produit en deux ou plusieurs étapes (Sun and Yang, 2003; Unuabonah et al., 2007)

Les courbes des quantités de Pb (II) adsorbées par les différents adsorbants,  $Q_t$  à chaque temps  $t$ , en fonction de la racine carrée de  $t$  sont exposées en figure (35).

Les coefficients de la diffusion intra particulaire pour la DN, DTet la DM à 20°C est rapporté dans le tableau (9). Les vitesses de diffusion intra particulaire sont déterminées à partir de la pente des courbes  $Q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$ .

Le tracé de  $Q_t$  en fonction  $t^{0.5}$  montre que le processus d'adsorption tend à suivre deux phases :

Les trois courbes des échantillons diatomitiques ont une partie linéaire qui fini avec une courbe qui devient graduellement constante. Les deux phases de la première partie du tracé de la diffusion intraparticulaire suggèrent que le processus d'adsorption procède par la diffusion extérieure qui se caractérise par la rétention des premiers polluants dissous dans la solution aqueuse (McKay et al., 1981 ; Allen et al., 1981) et la diffusion intraparticulaire. La première partie du tracé linéaire indique un effet de diffusion dans la couche limite du film de l'adsorbant tandis que la deuxième partie linéaire est due à l'effet de la diffusion intraparticulaire et la diffusion dans les pores. La pente de la deuxième partie linéaire des courbes indique les constantes de la diffusion intraparticulaire pour les trois matériaux.

Toutefois, l'étape qui contrôle le phénomène de sorption pourrait être réparti entre la diffusion intra particulaire et les mécanismes du transport externe ; Quoi qu'il en soit, la diffusion externe sera impliquée dans le processus d'adsorption (Vadivelan *et al.*, 2005).

Par ailleurs, la partie indiquant la phase d'équilibre implique que la diffusion intraparticulaire du  $Pb^{2+}$  dans les pores de la diatomite et les autres matériaux est le facteur limitant de ce procédé d'adsorption sur ces matériaux au-delà de longues périodes de contact.

Les coefficients de la diffusion intra particulaire pour la diatomite naturelle, diatomite traitée et la diatomite modifiée ont été donnés comme suit : 2,37; 0,69; 1,65  $mg.g^{-1}.min^{-1/2}$ . Cela suggère que les modifications apportées sur la diatomite naturelle ont contribué à la diminution de la diffusion intraparticulaire à cause de la disparition de la fraction calcaire dans la diatomite naturelle (DT) ainsi que le dépôt irréversible de charbon à la surface de la diatomite modifiée (DM).

Cependant, les valeurs importantes de l'interception pour la DN et la DM plus précisément, montrent l'apport important de la diffusion extérieure et confirment les changements spectaculaires qu'a subis la surface de la DN après avoir rajouté à cette dernière du charbon de bois et la transformation de la silice de la phase amorphe à la cristobalite.

Vadivelan *et al.*, (2005) ont constaté que pour le processus de sorption, le transfert de masse externe contrôle le processus de sorption pour les systèmes qui ont de mauvais mélanges, des concentrations diluées de l'adsorbat, des particules de petites tailles de l'adsorbant, et une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire contrôle le processus de sorption pour un système de bon mélange, de grandes dimensions de l'adsorbant, des concentrations élevées de l'adsorbat, et une faible affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Par ailleurs, La déviation des lignes droites des courbes de l'origine peut être attribuée à la différence de taux de transfert de masse dans le stade initial et final de l'adsorption (Mall *et al.*, 2006; Yehia *et al.*, 1997).

Cette multi-linéarité est rapportée dans plusieurs travaux dans la littérature pour de nombreux couples adsorbants/plomb : kaolin/plomb (Unuabonah *et al.*, 2007), charbon modifié chimiquement/plomb (Muhamad *et al.*, 2006),

En conclusion, le processus d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents adsorbants est un procédé complexe incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra-particulaire dans les pores.

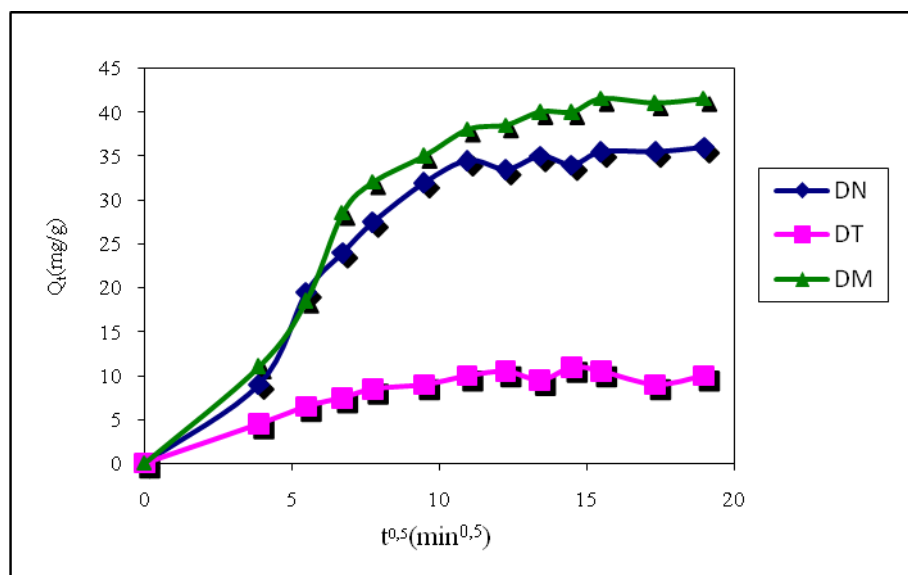


Figure (35): Courbes de Morris-weber de la modélisation des cinétiques d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents matériaux à 20°C et pH=4.

Tableau (9): Paramètres obtenus selon le modèle Morris-Weber de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT et DM à 20°C et pH=4

	$K_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	Valeurs d'interception	$R^2$
DN	2,37	5,38	0,98
DT	0,67	3,37	0,97
DM	1,65	18,65	0,95

#### II.4. Isothermes 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.

La figure (36) montre les isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents matériaux à 20, 30 et 40°C. Dans la fourchette 20-40°C, une augmentation de la température n'a pas d'incidence sur la sorption des ions de plomb sur les différents adsorbants de manière

significative. Ceci peut être interprété par l'adsorption physique qui diminue avec l'augmentation de la température.

Par ailleurs, la concentration des ions  $Pb^{2+}$  retenue par les trois matériaux, augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

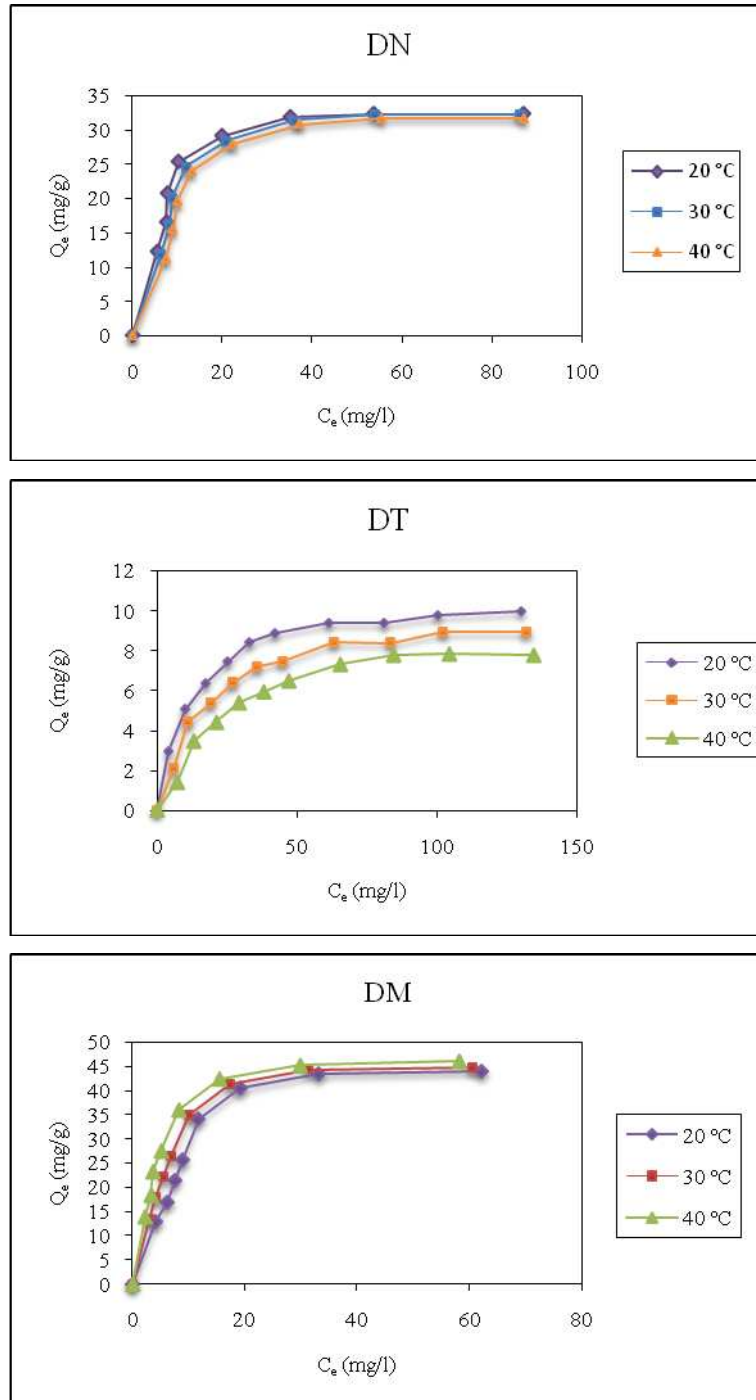


Figure (36) : Les isothermes d'adsorption de  $Pb^{2+}$  sur la DN, DTet la DM à 20, 30 et 40°C et pH=4.

Nous avons représenté sur la figure (37) les isothermes d'adsorption du plomb sur les matrices diatomitiques DN, DT et DM à 20°C à pH de la solution.

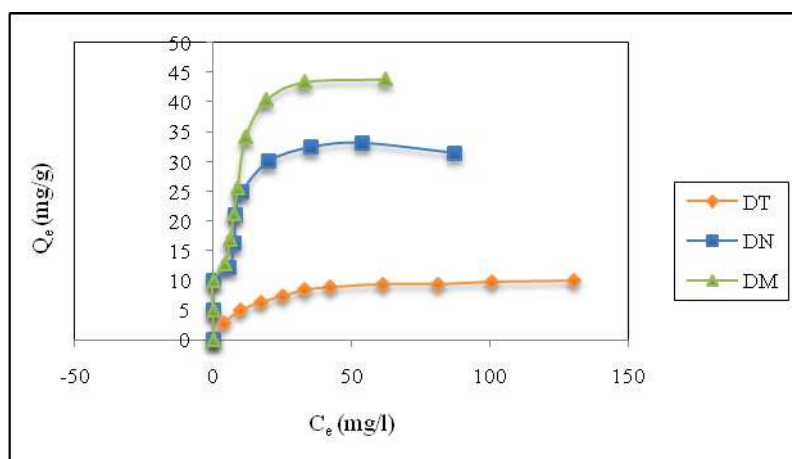


Figure (37): Isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT, DM à 20°C, PH=4.5

Les isothermes d'adsorption du plomb ionique sur les matrices adsorbantes DN, DT et DM présentent une allure classique d'isotherme de type L de la classification Giles. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. La quantité maximale adsorbée  $Q_{max}$  sur les différentes matrices est donnée comme suit :

$$Q_{max} (DM) > Q_{max} (DN) > Q_{max} (DT)$$

Lorsque le polluant est mis en contact de l'adsorbant préalablement nettoyé, l'adsorption se produit en premier lieu (c'est à dire aux faibles concentrations, domaine A) sur « les centres les plus actifs » de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc. Les ions de plomb adsorbés sur ces centres actifs sont le plus fortement liés, et leur énergie d'adsorption dépend de la nature du couple adsorbant/adsorbé.

Le domaine de B, l'adsorption est à la moitié de la monocouche, il y a remplissage de la partie de la surface constituée des sites aux plus hautes énergies.

Le domaine C est celui de l'adsorption monomoléculaire : à la fin de ce domaine, on peut considérer que, statistiquement, la surface du solide est entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées.

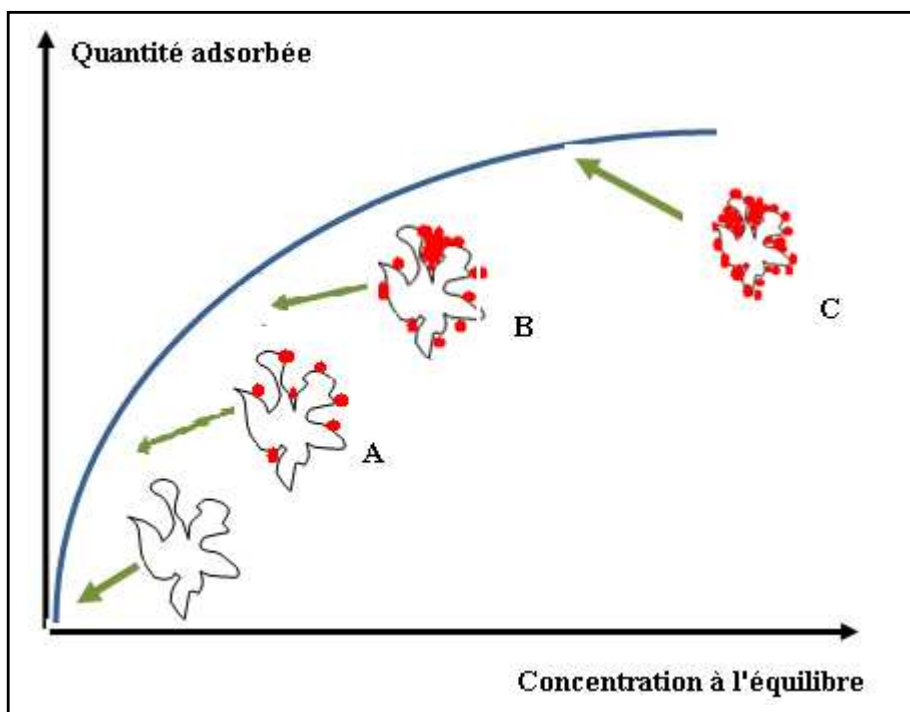


Figure (38) : mécanisme de formation de l'isotherme d'adsorption de type L

L'examen de l'allure des isothermes d'adsorption nous a permis de constater que l'isotherme de la diatomite est située entre les deux isothermes des diatomites ayant subi des changements dans leurs propriétés physico-chimiques et structurales.

Ce changement a deux effets sur la rétention du plomb en solution

1. Effet positif lié à la modification de la surface silicique par du carbone
2. Effet négatif lié à la silicisation complète de la surface de la diatomite

Ce phénomène antagoniste de la rétention du plomb sur les deux diatomites traitées et modifiées peut être interprété par les changements profonds dans leurs propriétés physico-chimiques superficielles. En effet,

- 1- Les résultats de caractérisation de la diatomite traitée ont montré que l'acide chlorhydrique a permis d'extraire les carbonates alcalins et alcalino-terreux de la diatomite naturelle et provoquer la polarisation de la surface par l'apparition d'une grande densité en groupements silanol en surface de la diatomite (figure 39), ce qui a engendré une forte adsorption des molécules d'eau (Khraisheh et *al.*, 2005a ; Peng et *al.*, 2009 ; Zhuravlev, 2000 ; Khraisheh et *al.*, 2005b)

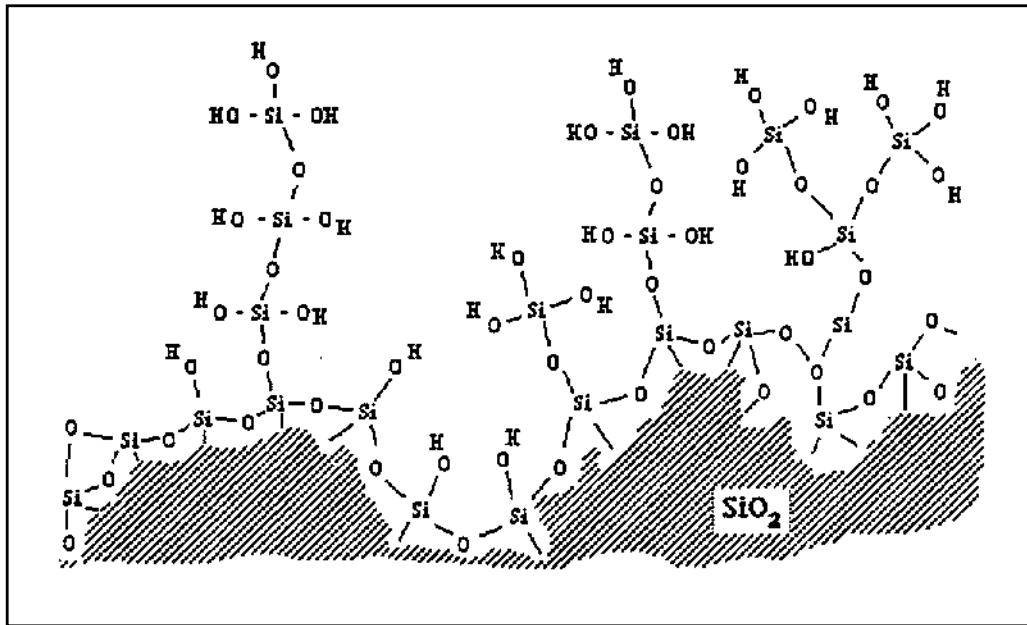


Figure (39) : Réseau dense en groupement silanol sur la un matériau silicique

En effet, la surface de la silice est capable de fixer des molécules d'eau, soit par réaction chimique, soit par adsorption physique, ou par condensation capillaire. Il se forme ainsi une multicouche d'eau à la surface. Les molécules d'eau sont d'autant mieux retenues que le nombre de liaisons hydrogènes est élevé, ce qui est fonction de la distance entre les silanol responsables de l'adsorption comme le schématisent les transformations chimiques suivantes (figure, 40).

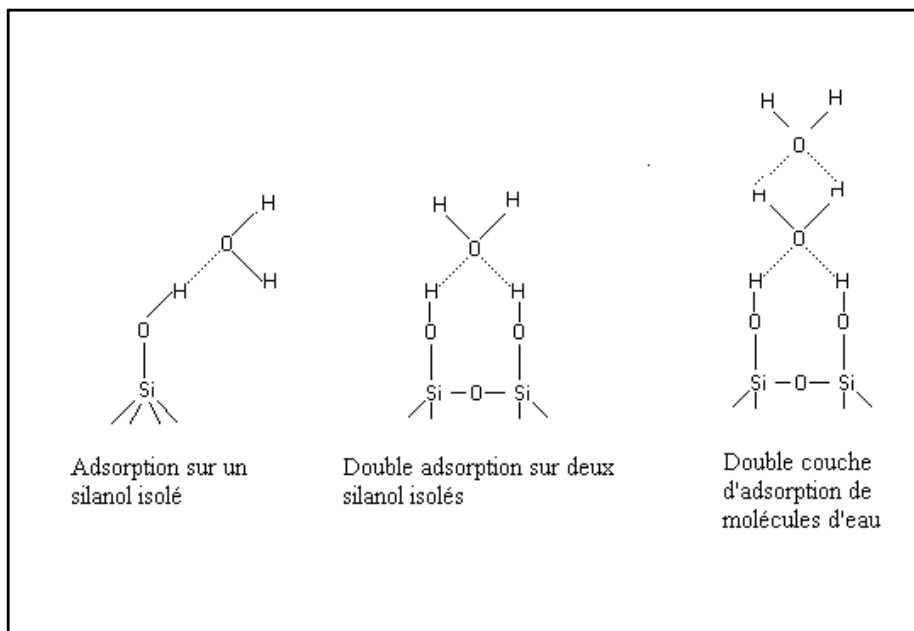


Figure (40) : adsorption de l'eau sur la surface silicique

La saturation de la surface par les molécules d'eau va entraîner une minimisation de l'adsorption du plomb ionique. Il résulte que la faible quantité éliminée en plomb est due à une absorption dans la matrice poreuse. Loin du phénomène d'adsorption. Le relargage des ions plomb dans cette situation est fortement prononcé.

Par ailleurs, la capacité d'adsorption de la DN est supérieure à la DT, cela s'explique par le fait que le rapport molaire CaO/SiO<sub>2</sub> dans le traitement de diatomite avec les carbonates de calcium a indiqué que la ratio compris entre (0,1 et 0,4) favorise l'amélioration de la capacité d'adsorption et développe la structure des pores (Martirosyan et al., 2003).

- 2- La carbonisation de la surface de la diatomite produit par le dépôt irréversible du charbon à haute température a modifiée l'hydrophobicité de la diatomite : il y a eu passage d'un matériau hydrophile vers un matériau hydrophobe comme il a été bien montré par les différentes techniques utilisées : FTIR, MEB, paramètre physico-chimique. Il est bien établi que la surface carbonée est inerte vis-à-vis de l'eau à cause de l'apolarité du carbone saturé.

Dans le milieu aqueux, le plomb ionique ne rentre pas en compétition avec les molécules d'eau au voisinage des sites actifs ce qui engendre une meilleure diffusion inter et intra granulaire des ions Pb<sup>2+</sup> suivi de leur adsorption dans le réseau poreux de cette matrice. D'autre part, la fonctionnalité chimique superficielle de la diatomite modifiée n'est pas responsable à elle seule de cette forte adsorption mais le réseau poreux très développé formé principalement des mésopores et des micropores est un facteur très favorable à la rétention de ces polluants. En effet, une surface spécifique estimée à plus de 360 m<sup>2</sup>/g est en mesure d'adsorber de forte quantité de polluants quelque soit sa nature et ses propriétés.

D'une manière générale, nous pouvons affirmer que la rétention du plomb ionique sur la diatomite modifiée est liée non seulement à la chimie des surfaces de la diatomite mais aussi à la nature de la texture poreuse caractérisée par une mésoporosité.

Il est par ailleurs important de signaler que la rétention du plomb ionique en milieu aqueux sur la diatomite naturelle peut être expliqué par un phénomène de sorption et non d'adsorption. Car dans la sorption, il y a compétition entre 3 phénomènes : adsorption, absorption et désorption. Dans cette situation, la diatomite naturelle avec toutes ses composantes chimique et physique se comporte comme un matériau biologique malgré sa fossilisation. Ses empreintes biologiques classent ce matériau

parmi les biosorbants et non les adsorbants. Pour rappel, les biosorbants sont des matériaux biologiques (algues, boue activée, biomasse vivante, ...) par leurs caractéristiques physico-chimiques qui possèdent une capacité de rétention des polluants ; Leur capacité maximale d'adsorption est compétitive avec celle des charbons actifs.

## II.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

### II.5.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir a été appliquée à l'adsorption de nombreux systèmes, y compris les composés organiques et inorganiques (Ahmet and Mustafa, 2009; Erdal, 2009; Al-Ghouti et al., 2003). 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.

Le modèle de Langmuir peut être décrit par la forme linéaire :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} \cdot C_e + \frac{1}{Q_0 \cdot b} \quad (10)$$

Où:

$C_e$ : la concentration de l'adsorbat en solution

$Q_e$ : quantité de soluté adsorbée en mg/g

$b$ : la constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant

$Q_0$ : capacité ultime d'adsorption en mg/g

La figure (41) contient le tracé des courbes  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  pour les différents adsorbants étudiés qui nous ont permis de déterminer les constantes de Langmuir.

L'élimination du  $Pb^{2+}$  sur les trois adsorbants diminue dans cet ordre: DM, DN, DT.

Le maximum d'adsorption ou la capacité ultime d'adsorption, les valeurs des coefficients de corrélation et les constantes du modèle de Langmuir sont rapportées dans le tableau (10). Le tableau montre la grande capacité de DM à éliminer le  $Pb^{2+}$  par rapport à la DN et la DT. La capacité ultime d'adsorption des trois adsorbants est respectivement 34,72; 10,89; 56,23 mg/g pour la DN, DT, DM.

Par ailleurs, Les valeurs des coefficients de corrélation montrent que le modèle de Langmuir ajuste l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les trois matériaux. Cette constatation est corroborée par la figure (42) où les isothermes théoriques de Langmuir sont confondues par les isothermes expérimentales.

Dans ce modèle, il est supposé qu'une fois un ion métallique occupe un site, aucune sorption complémentaire ne peut avoir lieu. Cela suggère que tous les sites de liaison sont énergétiquement équivalents et il n'y a pas de migration ou d'interaction entre les ions adsorbés à la surface (Riaza et al., 2009).

Le fait que l'isotherme de Langmuir adapte très bien les données expérimentales, cela confirme la saturation monocouche des solutés sur la surface des différents adsorbants (Tan et al., 2007). En plus, les adsorbants diatomitiques ont une capacité limitée d'adsorption, ainsi l'adsorption pourrait mieux être décrite par le modèle de Langmuir que par le modèle de Freundlich, car une adsorption exponentiellement croissante a été supposée dans le modèle de Freundlich (Chen et al., 2007).

L'élimination du plomb en utilisant différents adsorbants minéraux a été également décrite dans la littérature par le modèle de Langmuir (Naseem et Tahir, 2001; Curkovic et al., 1997).

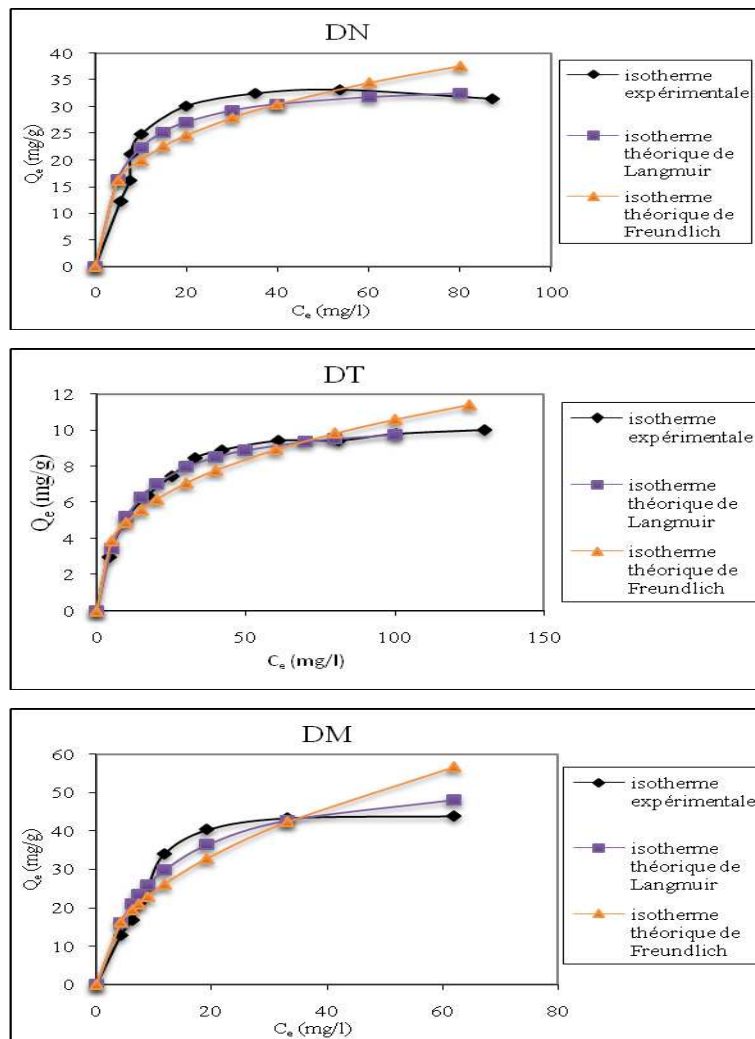


Figure (42): Comparaison des isothermes d'adsorptions expérimentales avec les isothermes théoriques d'adsorption selon Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents adsorbants à  $20^{\circ}C$  et  $pH=4$ .

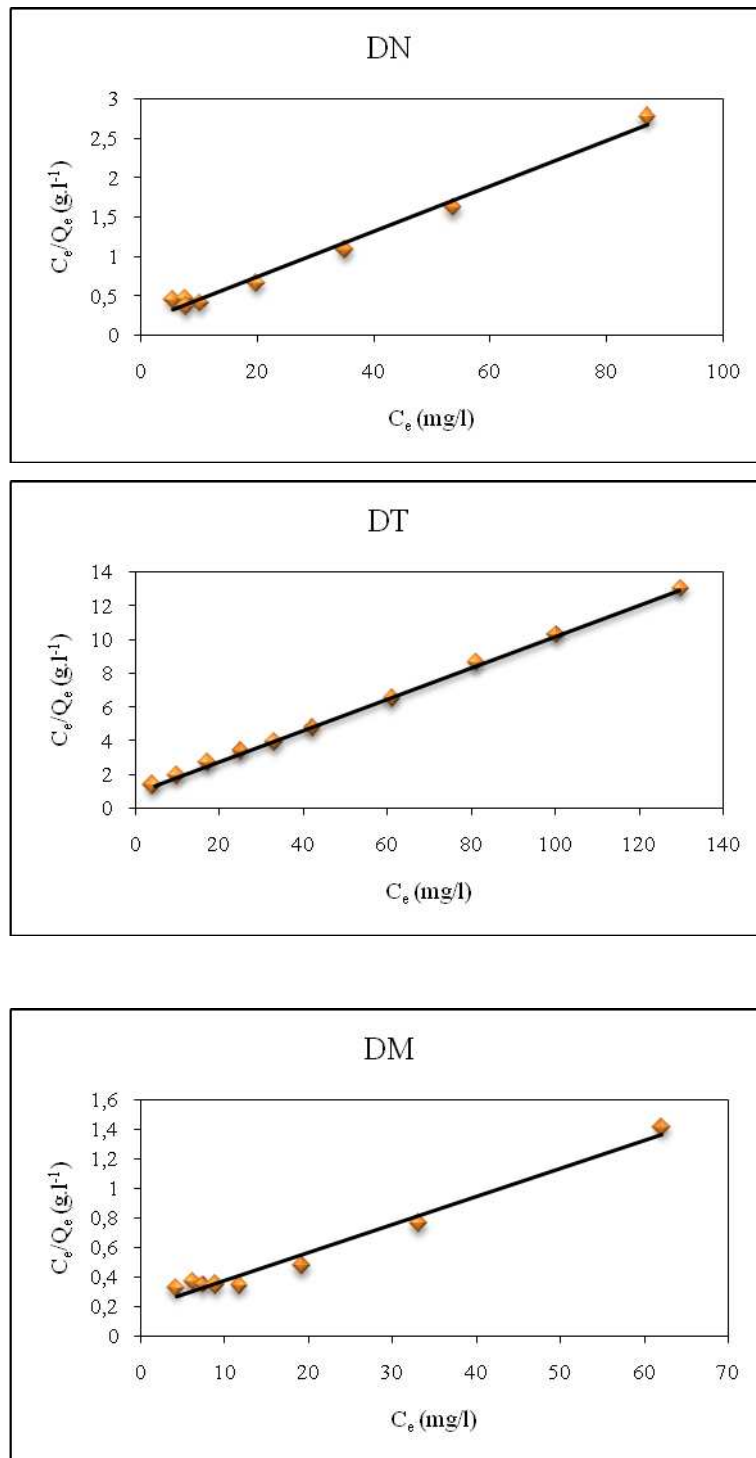


Figure (41): isothermes d'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur la DN, DT, et DM selon le modèle de Langmuir à 20 °C et pH=4.

Tableau (10): paramètres des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT, DM selon le modèle de Langmuir à 20, 30, 40 °C et pH=4.

Température	Diatomite naturelle (DN)		
	$Q_0$	b	$R^2$
20°C	34,72	0,178	0,98
30°C	35,84	0,131	0,98
40°C	36,23	0,105	0,97
Température	Diatomite traitée (DT)		
	$Q_0$	b	$R^2$
20°C	10,82	0,093	0,99
30°C	10,27	0,058	0,99
40°C	9,85	0,036	0,97
température	Diatomite modifiée (DM)		
	$Q_0$	b	$R^2$
20°C	56,23	0,096	0,97
30°C	55,55	0,087	0,97
40°C	52,63	0,083	0,96

Par ailleurs, de nombreux types d'adsorbants ont été testés pour leurs facultés à éliminer les métaux lourds. Ces adsorbants étudiés comprennent les matériaux organiques, tels que la tourbe et le chitosane, et inorganiques telles que la zéolithe et l'argile.

Pour évaluer la performance de la diatomite naturelle, la diatomite modifiée comme matériaux adsorbants à faible coût pour les métaux lourds, une comparaison a été faite avec d'autres travaux rapportés dans la littérature.

Le tableau (11) représente la capacité ultime d'adsorption de la diatomite naturelle, la diatomite traitée et la diatomite modifiée et d'autres adsorbants.

Tableau (11): Capacité ultime d'adsorption de certains matériaux et comparaison avec les matériaux étudiés.

Adsorbants	Q <sub>0</sub>	Auteurs
Algues ( <i>Ficus religiosa</i> )	37,45	Suleman et <i>al.</i> , 2009
nanoparticules de Chitosane	398	Qi et <i>al.</i> , 2004
Zéolithes	70, 58	Shawabkeh et <i>al.</i> , 2004
Montmorillonite	10,40	Wu et <i>al.</i> , 2003
Mn-diatomite	99	Khraisheh et <i>al.</i> , 2004
DN	32	La présente étude
DT	10	La présente étude
DM	56,23	La présente étude

Les données expérimentales pour la diatomite naturelle de la présente étude sont comparables aux valeurs de Suleman et *al.*, 2009. Il est intéressant aussi de noter la capacité extraordinaire de certains adsorbants d'origine organique comme le chitosane à éliminer le Pb<sup>2+</sup> (Qi et *al.*, 2004).

Cependant, la capacité ultime d'adsorption de la diatomite traitée est comparable à celle de Montmorillonite (Wu and Gu, 2003).

Il convient de noter, toutefois, que la capacité d'adsorption des métaux lourds est fortement dépendante des conditions expérimentales comme le pH, la température, la concentration des métaux, la compétition des ions, et la taille des particules adsorbants. Les conditions d'adsorption des expériences ne sont pas toujours signalées dans les détails dans la littérature.

### II.5.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich représente la relation entre la quantité adsorbée du métal par unité de masse  $Q_e$  de l'adsorbant et la concentration des métaux dans la solution à l'équilibre.

Le modèle Freundlich peut être appliqué pour une adsorption multicouche sur une surface d'adsorbant hétérogène avec des sites qui ont différents d'énergie d'adsorption.

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

$$\ln Q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (12)$$

$Q_e$  et  $C_e$ : sont décrit précédemment,

$K_f$ : la constante de Freundlich

Les constantes  $K_f$  de Freundlich et  $1/n$  sont déterminés à partir de la pente de la courbe linéaire de  $\ln C_e$  en fonction de  $\ln Q_e$  figure (43).

Les constantes du modèle de Freundlich et les coefficients de corrélation, des trois adsorbants sont rapportés dans le tableau (12).

Les valeurs de coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus sont tous inférieures à 0.87 indiquant que ce modèle n'ajuste pas les valeurs expérimentales. Cette constatation est corroborée par la figure (42) où l'isotherme théorique ne présente pas une nette ressemblance avec l'isotherme expérimentale comme celle de Langmuir.

Par ailleurs, les valeurs de  $n$  qui sont limitées entre 2 et 10 indiquent une bonne adsorption pour les trois matériaux utilisés (Naseem and Tahir, 2001; Murathan abd Butun, 2006).

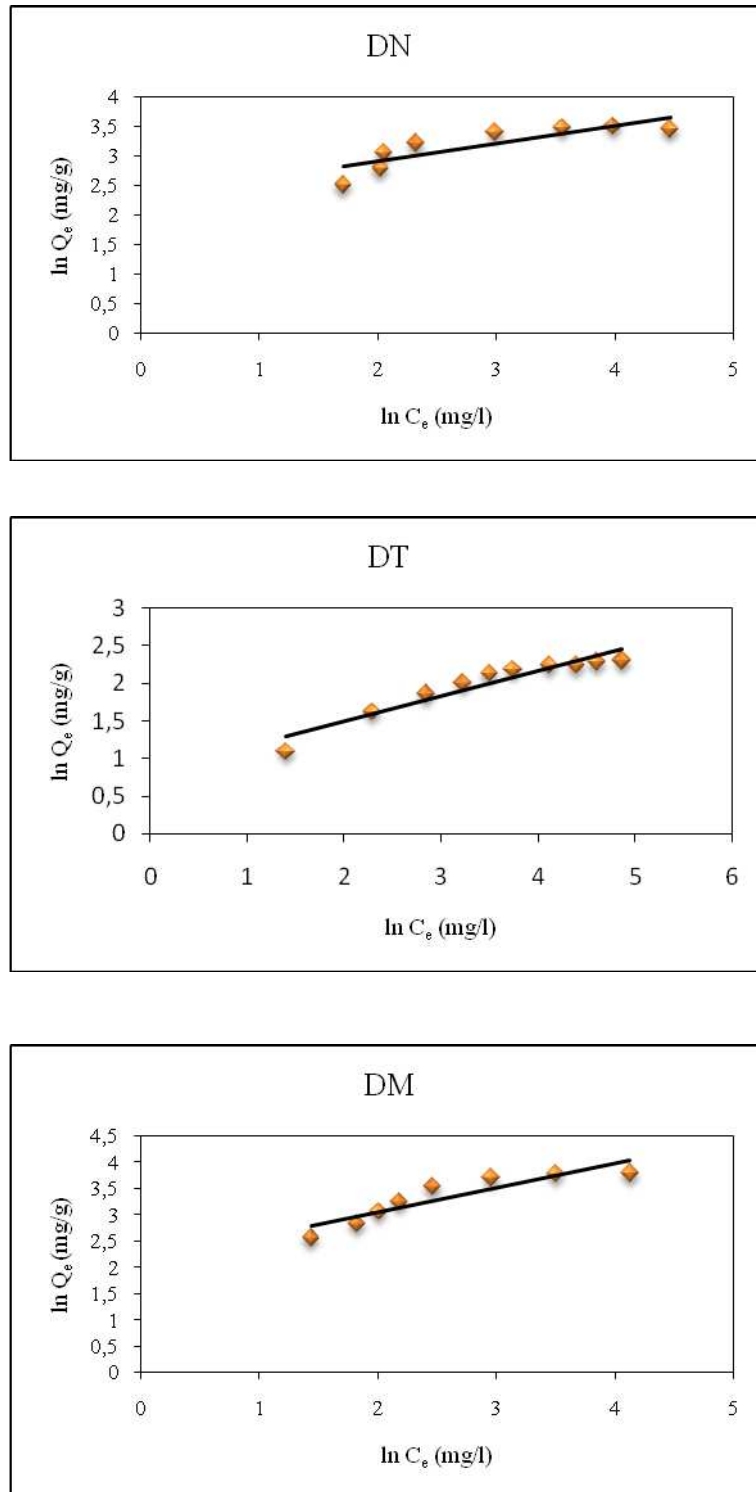


Figure (43): isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN,DT, et la DM selon le modèle de Freundlich à 20 °C et pH=4.

Tableau (12): paramètres des isothermes d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT, DM selon le modèle de Langmuir à 20, 30, 40 °C et pH=4.

température	Diatomite naturelle (DN)		
	$K_f$	n	$R^2$
20°C	9,92	3,28	0,71
30°C	15,72	8,54	0,38
40°C	2,78	2,78	0,74
température	Diatomite traitée (DT)		
	$K_f$	n	$R^2$
20°C	2,27	2,99	0,9
30°C	1,41	2,40	0,87
40°C	1,33	1,9	0,85
température	Diatomite modifiée (DM)		
	$K_f$	n	$R^2$
20°C	8,31	2,15	0,82
30°C	7,61	2,08	0,84
40°C	4,75	1,51	0,92

## II.6. Thermodynamique d'adsorption

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique (Rytwo and Ruiz, 2003; Ramesh et al., 2005). Les paramètres thermodynamiques comme, le changement d'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , le changement de l'entropie  $\Delta S^\circ$  et le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , de l'adsorption du Pb (II) sur la DN, DT, DM est relié au coefficient de distribution de soluté entre le solide (l'adsorbant) et la phase aqueuse par l'équation suivante (Ho et al., 1996; Khan et al., 1995; Ghoch and Battacharyya, 2002)

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (21)$$

Avec :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot \frac{V}{m} \quad (22)$$

La magnitude de l'activation énergétique nous a permis d'avoir une idée sur le type d'adsorption, Deux principaux types d'adsorption : l'adsorption physique et chimique. L'adsorption physique est une réaction réversible à cause de la faible force des liaisons mises en jeu, et une adsorption chimique avec un pouvoir énergétique très élevé.

La figure (44) contient le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour la DN, DT et DM qui nous permis de déterminer les différents paramètres thermodynamiques.

Le changement de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$ , le changement d'enthalpie  $\Delta H^0$  et le changement de l'entropie  $\Delta S^\circ$  ont été évalués pour la DN, DT, et la DM aux différentes concentrations qui sont respectivement 40, 50, 60, 80, et 100 mg/l à trois températures 20, 30 et 40°C. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^\circ$  sont rapportées dans les tableaux (14 à 16).

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  à 20, 30 et 40°C montrent que le processus d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la diatomite naturelle, la diatomite traitée et la diatomite modifiée est un phénomène spontané, et le degré de spontanéité de la réaction diminue avec l'augmentation de la température. Par ailleurs, Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du  $Pb^{2+}$  pour les trois matériaux; et leurs valeurs absolues sont comprises entre 0,25 et 5. Ces valeurs rentrent dans la gamme de l'adsorption physique (Khan et *al.*, 1995; Ghoch et *al.*, 2002).

Les valeurs positives d'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) pour la diatomite modifiée signifient que le processus d'adsorption est endothermique (Ho et *al.*, 1996). Par ailleurs, les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  pour la DM montrent que ce processus a besoin d'énergie, il est favorisé aux hautes températures.

Par ailleurs ; les valeurs de  $\Delta H^0$  sont négatives pour la diatomite naturelle et la diatomite traitée, ce qui montre que le processus d'adsorption sur ces deux matériaux est exothermique. Ces résultats sont similaires à certains travaux rapportés dans la littérature (Metin et *al.*, 2008 ; Suteu and Bilba, 2005).

Il est également intéressant de noter que les valeurs de  $\Delta H^0$  et de  $\Delta S^0$  augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution pour les trois matériaux. Une explication est attribuée à cette variation c'est que la sorption se produit au début dans les emplacements actifs disponibles impliquant des énergies d'interaction élevées (Suteu and Bilba, 2005).

Tableau (13.14.15) les paramètres thermodynamiques d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la DN, DT, DM à 20°C, 30°C et 40°C et pH.

$C_0$	$\Delta H_a$ , kJ/mol	$\Delta s_a$ , J/mol	$\Delta G_a$ , (293,15) kJ/mol	Ga, (303,15) kJ/mol	Ga, (213,15) kJ/mol
40	-1,74	-14,05	2,37	2,51	2,65
50	-2,17	-14,55	2,10	2,23	2,38
60	-2,27	-15,04	2,63	2,28	2,43
80	-1,51	-13,21	2,53	2,67	2,8
100	-1,306	-13,80	2,73	2,87	3,01

$C_0$	$\Delta H_a$ , kJ/mol	$\Delta s_a$ , J/mol	$\Delta G_a$ , (293,15) kJ/mol	Ga, (303,15) kJ/mol	Ga, (213,15) kJ/mol
40	-12,21	-33,32	-2,44	-2,11	-1,78
50	-8,43	-8,92	-5,81	-5,75	-5,63
60	-11,78	-32,84	-2,15	-1,83	-1,5
80	-5,75	-16,13	-1,02	-0,86	-0,70
100	-4,60	-12,97	-0,79	-0,67	-0,61

$C_0$	$\Delta H_a$ , kJ/mol	$\Delta s_a$ , J/mol	$\Delta G_a$ , (293,15) kJ/mol	Ga, (303,15) kJ/mol	Ga, (213,15) kJ/mol
40	27,55	102,51	-2,34	-3,36	-4,38
50	31,025	114,36	-2,393	-3,53	-4,67
60	24,06	90,7	-2,32	-3,22	-4,12
80	15,612	62,02	-2,56	-3,18	-0,38
100	10,1083	40,9	-1,8	-2,21	-2,62

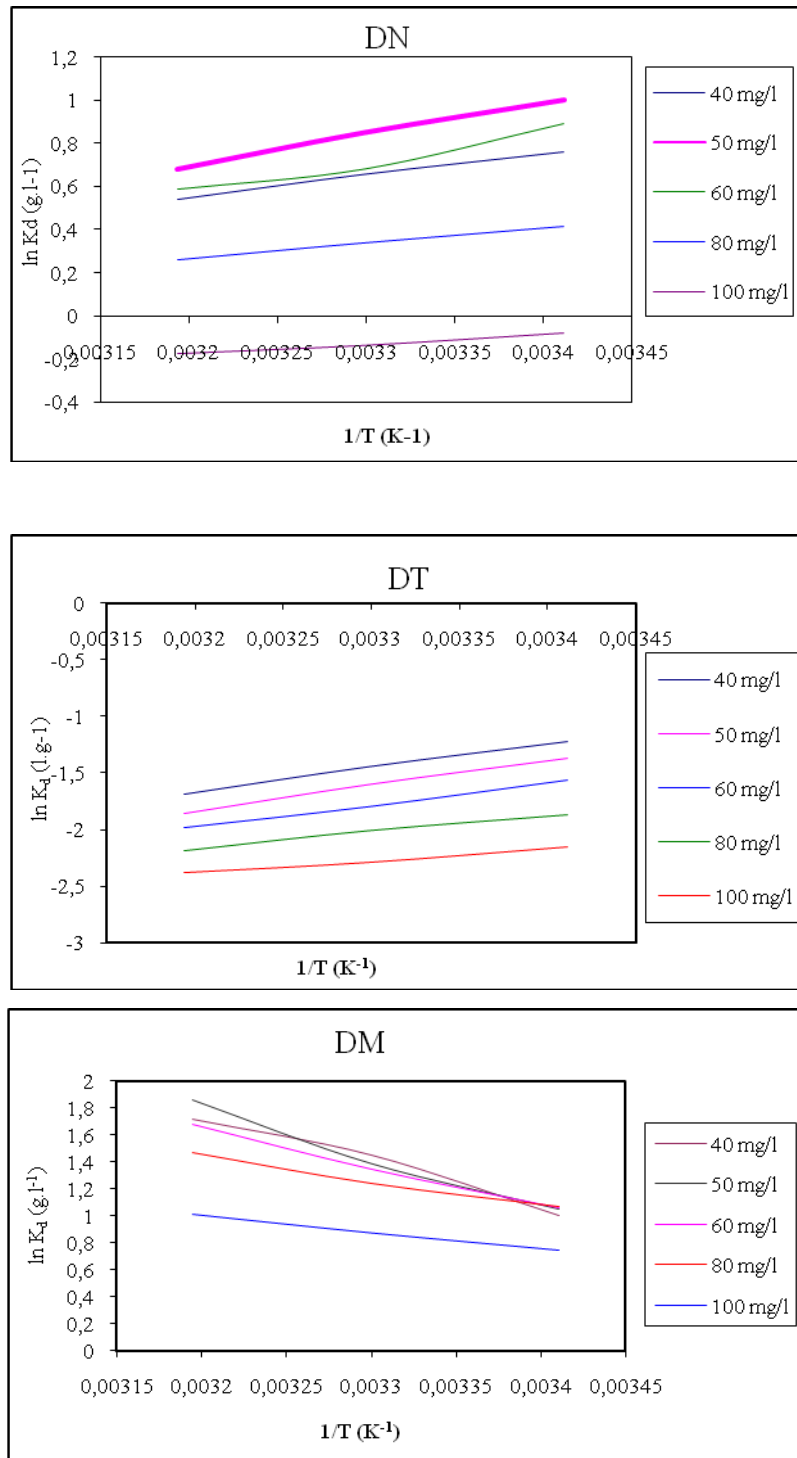


Figure (44): la thermodynamique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents adsorbants à 20, 30 et 40°C.

## II.7. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants qui influence le phénomène d'adsorption, Il est directement lié à la capacité de concurrence des ions d'hydrogène avec des ions métalliques dans les sites actifs (Ruhan et *al.*, 2009) à la surface des différents adsorbants.

Les figures (45, 46, 47) montrent l'effet du pH sur l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents matériaux à deux concentrations 50 et 100 mg/l.

Nous avons représenté en premier sur la figure (45) la quantité adsorbée en ions métalliques sur la diatomite naturelle en fonction de la variation du pH à 293,15K pour deux concentrations différentes 50 ppm et 100 ppm dans les conditions d'équilibres d'adsorption.

Nous constatons que le pH a une influence légère sur la quantité adsorbée. En effet, dans le milieu fortement acide, l'adsorption est quasi statique ; une légère augmentation est observée à la zone de neutralité suivie d'une décroissance nette au pH basique.

Entre 2 et 5, l'acide chlorhydrique n'a aucun effet sur l'adsorption du plomb car il réagit avec les carbonates de calcium présents en grande quantités dans la diatomite naturelle pour les dissoudre ce qui laisse les ions  $Pb^{2+}$  s'adsorber de manière libre sans aucune perturbation par les protons libérés par l'acide. Toutes fois, la légère augmentation du pH à la neutralité fait admettre une légère compétition entre les ions  $Pb^{2+}$  et les protons  $H^+$ . Par ailleurs, la décroissance dans le milieu basique par ajout des ions  $OH^-$  peut être attribuée au phénomène de précipitation des ions Pb sous forme  $Pb(OH)_2$ .

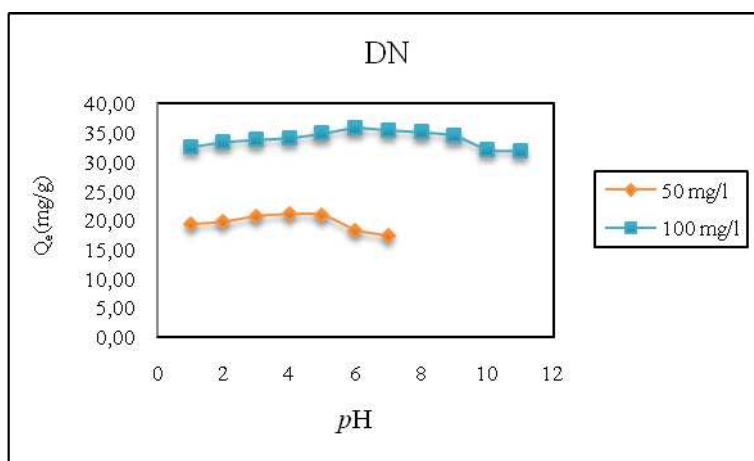
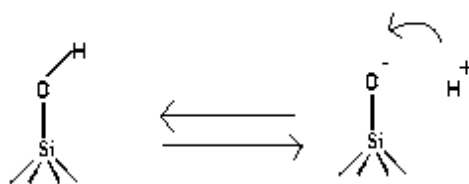


Figure (45) : effet du pH sur l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur la diatomite naturelle.

En revanche, nous constatons sur la figure (46) que le pH influe de manière notable sur l'adsorption du plomb ionique sur la diatomite traitée. En effet, pour les deux concentrations

utilisées, une évolution linéaire avec une forte pente est observée entre le pH=2 jusqu'à pH=5 suivi d'une décroissance aigue dans la zone basique.

Cette variation peut être expliquée par la nature physico-chimique de la surface de la diatomite traitée. En effet, nous avons expliqué dans le sous chapitre portant sur les propriétés des échantillons diatomitiques que la diatomite traitée est caractérisée par une surface polaire dotée de groupement silanol donneur d'électrons en milieu aqueux. En présence de protons libre de l'acide, on peut supposer des échanges protoniques entre les différents sites silanol ce qui va fortement perturber les ions métalliques du plomb. Cette perturbation est d'autant plus importante que la population en ions protoniques est croissante.



Au milieu basique, le phénomène de précipitation est prédominant dans la décroissance de la quantité adsorbée des ions  $Pb^{2+}$ .

L'augmentation de la capacité d'élimination à des valeurs de pH supérieures peut être également attribuée à la réduction des ions  $H^+$  qui sont en concurrence avec des ions  $Pb^{2+}$  à pH inférieur. La spéciation du plomb est dépendante du pH. À un pH de 2-5 le plomb existe exclusivement comme  $Pb^{2+}$ , à pH au-dessus de 6, il est hydrolysé en  $Pb(OH)^+$  et  $Pb(OH)_2$ . Les formes prédominantes du plomb adsorbé entre 4-7 sont  $Pb^{2+}$  et  $Pb(OH)^+$  qui se sont produits dans la gamme de pH de 4-7 (suleman et *al.*, 2009).

Il a été observé que l'augmentation du pH favorise l'adsorption des ions métalliques en raison d'une moindre concurrence entre  $H^+$  et les ions métalliques pour les sites actifs d'adsorption (Coles and Yong, 2002).

Un autre facteur qui pourrait également contribuer à l'amélioration de l'adsorption des ions métalliques est l'augmentation du pH qui favorise la précipitation d'ions métalliques de la solution sous la forme d'hydroxydes (Kayode et *al.*, 2006).

Ces résultats sont similaires aux différents travaux rapportés dans la littérature que ce soit sur des adsorbants d'origines organiques (biologiques) (Mentin *et al.*, 2009 ; Qiao *et al.*, 2009) ou minérales (Orumwense, 1996; Coston *et al.*, 1995).

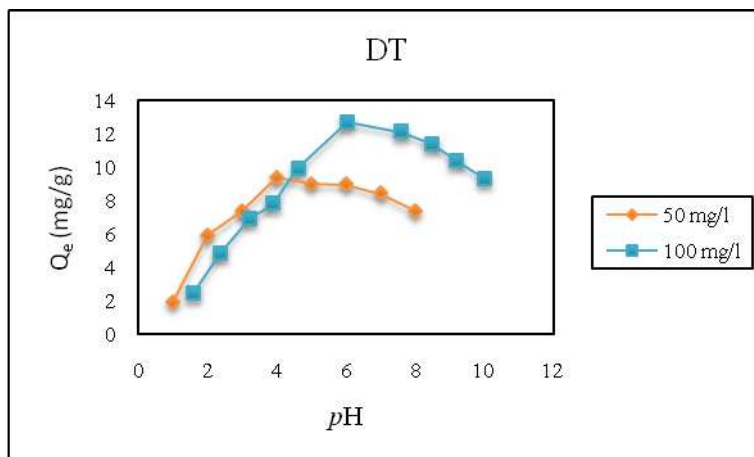


Figure (46) : effet du pH sur l'adsorption du Pb sur la diatomite traitée.

Enfin, nous observons sur la figure (47) sur un autre comportement du système  $Pb^{2+}$  diatomite modifiée (DM) en milieu acide et basique en comparaison avec DN et DT. Cette différence du comportement des 3 matériaux diatomitiques au milieu acide et basique dénote l'écart de propriétés physico-chimique qui séparent les 3 matériaux.

Sur le matériau DM, à l'instar de DT, nous constatons une augmentation de la quantité adsorbée de pH=2 à pH=6 avec une pente moins intense par rapport à celle de DT. En revanche, cette fois ci, l'adsorption ne semble pas affectée par l'augmentation du pH dans la zone alcaline.

L'effet négatif de l'acidité du milieu sur la rétention des ions  $Pb^{2+}$  peut être interprété par l'effet inhibiteur des ions protoniques qui agissent comme compétiteur avec les ions métalliques  $Pb^{2+}$ . Dans le milieu alcalin, nous pouvons attribuer l'inertie du milieu basique malgré la forte présence des ions négatif  $OH^-$  à une compétition équilibrée entre les hydroxyle et les ions  $Pb^{2+}$  sur certain groupements chimiques superficiels présents sur la partie carbonée du matériau DM réduisant ainsi le phénomène de précipitation.

Les mécanismes d'adsorption à la surface de la diatomite, et sur les deux autres adsorbants préparés reflètent les interactions physico-chimiques entre les espèces chimiques de la solution avec les sites actifs des adsorbants (Chen et *al.*, 2008; Aksu et *al.*, 2002).

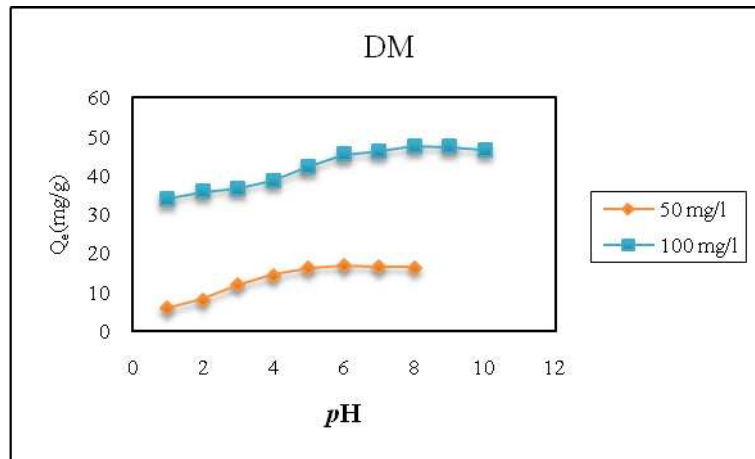


Figure (47) : effet du pH sur l'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur la diatomite modifiée.

---

---

## CONCLUSION

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la thématique de recherche « valorisation des ressources inorganiques d'origine marine ». 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 chargés en métaux lourds.

Cette étude nous a permis, en premier, de suivre l'évolution des propriétés texturales, morphologiques, minéralogiques et physico-chimiques de cette matière première avant et après application de deux traitements différents : décarbonatation et carbonisation de sa surface et cela par utilisation de plusieurs techniques d'investigation (DRX, IRTF, FX, MEB, densimétrie, porosimétrie).

Les résultats obtenus sur le sédiment prélevé ont montré que ce dernier est caractérisé par une grande densité en frustules de diatomées de formes centriques et pennées aux quelles sont associées des impuretés de types phytolithaires. Les espèces de diatomites fossiles identifiées sont toutes centriques et d'origine marine. Ce sédiment diatomitique (DN) est formé principalement de la silice quartzreuse associé 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 traitement par l'acide chlorhydrique à reflux a permis une décarbonatation totale de la diatomite. Ce traitement a permis d'obtenir un matériau (DT) caractérisé par une surface silicique mono structurale (quartz), hydrophile, de faible surface spécifique, macroporeux et d'une très grande porosité.

La carbonisation de la surface de la diatomite par dépôt irréversible d'une couche mince en charbon activé in situ dans des conditions particulières a conduit à l'obtention d'un matériau composite silice-carbone (DM) de surface hydrophobe, mésoporeux et de grande surface spécifique.

Dans la partie application, les capacités sorptionnelles des matériaux diatomitiques ont été testées par une étude systématique de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  en solution en régime statique batch. Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- L'étude des cinétiques d'adsorption sur les trois adsorbants DN, DT et DM a montré que la vitesse d'adsorption est rapide. Le temps d'équilibre d'adsorption est de 2 heures pour la DN et la DT et de 3 heures pour la DM. Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales de la cinétique avec le modèle pseudo second ordre.

- L'étude des mécanismes d'adsorption a montré que le processus d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents adsorbants, est un procédé complexe incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra-particulaire dans les pores.
- L'étude et l'interprétation des isothermes d'adsorption des ions en  $Pb^{2+}$  sur les matériaux diatomitiques a montré que les deux traitements qu'a subit par la diatomite ont deux effets antagonistes :
  - o Une diminution du taux d'adsorption après lavage acide qui est due à l'augmentation de la taille des pores et la diminution de la surface spécifique.
  - o Une augmentation du taux d'adsorption après ajout du charbon de bois et l'activation thermique qui a transformé la DN d'un matériau hydrophile à un autre matériau hydrophobe.
- La modélisation des valeurs expérimentales selon le modèle de Freundlich et Langmuir indiquent que l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les échantillons diatomitiques est régie par le modèle de Langmuir. La capacité ultime d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les trois adsorbants diminue dans cet ordre :  $DM \geq DN \geq DT$ .
- Le pH est un paramètre principal qui contrôle la rétention des ions  $Pb^{2+}$  en surface des échantillons diatomitiques traités et modifiées en raison de la compétition ou de la précipitation des ions  $Pb^{2+}$  avec les espèces protoniques ou hydroxydes. Cependant, le pH n'a pas d'effet notable sur la diatomite naturelle en raison de sa neutralisation avec les carbonates de calcium.
- La capacité d'élimination des ions  $Pb^{2+}$  croît avec l'augmentation de la température pour la diatomite modifiée ce qui a engendré une adsorption exothermique.
- A l'opposé, l'adsorption décroît avec l'augmentation de la température pour la diatomite ayant subi une décarbonatation donnant ainsi des enthalpies d'adsorption endothermiques et une non spontanéité dans les interactions adsorbat-adsorbants.

D'une manière générale, cette étude a donné des résultats encourageants pour traiter une eau chargée en polluants métallique  $Pb^{2+}$  et ce grâce à l'utilisation de produits naturels d'origine marine ayant subi des modifications chimiques et physiques.

Enfin, cette étude se voulait une source importante d'informations sur les diatomées fossiles. Plusieurs données de caractérisation et d'application ont été générées mais la complexité du sujet laisse la voie libre à une poursuite des travaux.

- Des essais d'adsorption supplémentaires sur des effluents chargés en polluants organiques.
- Une étude de granulation pour envisager des tests d'adsorption en dynamique sur colonne

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- AFNOR, 1994. Qualités des sols, recueils des normes françaises, AFNOR, p250.
- Agency for Toxic Substance and Disease Registry (Etats-Unis), 1996. Public Health Statement: Lead, juin 1990, Internet, <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov:8080/ToxProfiles/phs8817.html>.
- Ahmet S, Mustafa T, 2009. Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb (II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass Journal of Hazardous Materials 164 / 1004–1011.
- Aksu Z, Gonen F, Demircan Z, 2002. Biosorption of chromium (VI) ions by Mow-ital B<sub>3</sub>OH resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon, Process Biochem. 38 /175–186.
- Alali J, 2006. Diatomite (diatomaceous earth) Mineral Status and Future Opportunity, NRA.
- Alberga L, Holm T, Tiravanti G, Petruzelli D, 1994. Environ. Technol.15, 245.
- Al-Futaisi A, Jamrah A, Al-Hanai R, 2007. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite, Desalination 214 / 327–342.
- Al-Ghouti M A, Khraisheh M, Allen S and Ahmad M, 2003. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. Journal of Environmental Management Volume 69, Issue 3, November 2003, Pages 229-238.
- Allen S, McKay G, Can, 1980. J.Chem.Eng.58/521.
- Alloway B J, 1990. Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, Second edition.
- Auboiroux M, 1998. Affinité de différents cations métalliques (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- Ayta O, Akyil S, Aslani A, Aytakin U, 1998. Removal of uranium from aqueous solutions by diatomite (kieselguhr), journal of radioanalytical and nuclear chemistry, vol. 240, no. 3 (1999) 973-976
- Baillar JC, Emeleus H, Nyholm R, Trotmen-dickenson A, 1973. Comprehensive inorganic chemistry. Pergamon Press ed., Oxford,.
- Bannon B, Murashchik C, Zapf C, Farfel M, Chilsom J, 1994. Graphite furnace atomic absorption spectroscopic measurement of blood lead in matrix-matched standards. Clin Chem, 40: 1730-1734.
- Belkacem B, Aicha Yacouta-Nour, 2009. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, Comptes Rendus Chimie Volume 12, Issues 6-7, June-July, Pages 762-771.

- Boguz D, 1992. Toxicité des substances toxiques ; Colloque : la restauration des rivières et des canaux-24/25-09-1992, Bouvines-chapitre1, 16p.
- Boyd G E, Adamson AW, Myers LS, 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites II. Kinetics. *J Am Chem Soc*; 69:2836–48.
- Bulent Yılmaz , Nezahat Ediz, 2008. The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cement & Concrete Composites* 30 / 202–211.
- Calacal E L, Whittemore O J, 1987. The sintering of diatomite, *American ceramic society bulletin*, 1987(2): 1.
- Calvert R, 1930. Diatomaceous earth, the chemical catalog company inc., 1930.
- Chagnon M et Bernier C, 1990. « Étude sur l'imprégnation au plomb des enfants de Murdochville : sommaire des résultats », Département de santé communautaire de Gaspé.
- Chaisena A, Rangsriwatananon K, 2005. Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite, *materials letters* 59 / 1474– 1479.
- Chen J, Lie D , Wang L, Wu B, 2007. Driedwaste activated sludge as biosorbents for metal removal: adsorptive characterization and prevention of organic leaching, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 : 657.
- Chen G, Zeng G, Tang L, Du C, Jiang X, Huang G, Liu H, Shen G, 2008. Cadmium removal from simulated wastewater to biomass by product of *Lentinus edodes*, *Bioresour. Technol.* 99 / 7034–7040.
- Chitour C E, 1981. physico-chimie des surfaces et interfaces gaz solides, O. P. U, Alger, 1981.
- Churchill D M, Mavinic D S, Neden D G et MacQuarrie D M. (2000), The effect of zinc orthophosphate and pHalkalinity adjustment on metal levels leached into drinking water, *Can. J. Civ. Eng.*, 27, 33-43.
- Clark A, 1967. “The theory of adsorption and catalysis”, Academic Press Inc., Alison Flood, “The solid –gas Interface”, Marcel Dekker Inc, New York, 1.
- Coles C A, Yong R N, 2002. Aspects of kaolinite characterization and retention of Pb and Cd, *Appl. Clay Sci.* 22 /39–45.
- Coring E, Schneider S, Hamm A, & Hofmann G, 1999. Durchgehendes trophiesystem auf der grundlage der trophieindikation mit kieselalgen. Deutscher verband für wasserwirtschaft und kulturbau e.v. (dvwk).
- Coston J A, Fuller C C, Davis J A, 1995. Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption by a natural aluminium and iron-bearing surface coating on an aquifier sand, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 / 3535–3547.
- Curkovic L, Cerjan-stefanovic S et Filipan T, 1997. Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31 , pp. 1379–1382.

- Dann J R, 1970. "Forces involved in the adhesive process: J. Colloid Interface Sci., 32(2), 302.
- Delves HT, 1970. A micro -sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*, 95: 431-438.
- Demirbas A, Pehlivan E, Gode F, Altun T, Arslan G, 2005. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin, *J. Colloid Interface Sci.* 282 / 20–25.
- Dinçer A R, Günes Y et Karakaya N, 2007. Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution *Journal of Hazardous Materials* 141, p. 529.
- Direction Générale de la Santé, 2003. Réduire le plomb dans l'eau du robinet : enjeux, réglementation, actions. Disponible sur Internet, <http://www.sante.gouv.fr/htm/actu/plomb/sommaire.htm>.
- Donnet J B, Qin RY, 1992. *Actualité Chimique*, 2, 168.
- Ehrurber P, Donnet J B, 1985. "Handbook of Chemistry ", vol.1-Strong Fibres, Ed. W. Watt, B. V. Pero, Elsevier Sci. Pub., N.Y.,577.
- Elprince A M., Vanselow A P, Sposito G. (1980). Heterovalent, ternary cation exchange equilibria :  $\text{NH}_4^+$ - $\text{Ba}_2^+$ - $\text{La}_3^+$  exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964-969.
- Erdal E, 2009. Removal of lead ions by Unye (Turkey) bentonite in iron and magnesium oxide-coated forms, *Journal of Hazardous Materials* 165 / 63–70.
- Eren E, Afsin B, Onal Y, 2009. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 161, Issues 2-3, 30 January, Pages 677-685.
- Evernard M Et Deny P, 1985. particulates and cycling of lead in ulswater Cambria freshwater biology, 15, 215-226.
- Feng C W, Ru-Ling T, Shang-Chieh H, Ruey-Shin J, 2009.Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review.*Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 1-9.
- Feng H, Zhang H F, Guo J G, 1999.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopic study of diatomite, *acta mineralogica sinica* (in chinese), 1999, 19(2): 210.
- Forstner U, Salomons W, 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. Part I: assessment of sources and intensities. *Environmental Technology Letters*. Vol.I, PP.494-505.
- Fourtanier E, Gaudant J. & Cavallo O, 1991. La diatomite de Castignato (Piémont): une nouvelle preuve de l'existence d'oscillations modérées du niveau marin pendant le messénien évaporitique.*Bolletino della Società Paleontologica Italiana* 30 (1):79-95.

- Fregal AR, Smith DR, 1995. Measurements of environmental lead contamination and human exposure. *Rev Environ Contamin Toxicol* 1995, 143: 1-45.
- Freundlich H, 1906. Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)* 57A / 385–470.
- Fulton G P, 2000. Diatomaceous earth filtration for safe drinking water, *American society of civil engineers*.
- Gagné D, 1994. Blood lead levels in Noranda children following removal of smelter-contaminated yard soil, *Revue canadienne de santé publique* 85(3):163-166.
- Garcia-Miragaya J, Page A, 1977. Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 718-721.
- Garcia-Santamaria F, Palacios E, Miguez H, Ibisate M, Meseguer F, Lopez C , 2001. Reactive index properties of calcined silica spheres. *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)*, Spain, September 3–7.
- Gardels M C et Sorg T J, 1989. A laboratory study of the leaching of lead from water faucets, *Journal of the American Water Works Association*, 81(7), 101-113.
- Gardette D, 1979. Apport de l'étude des diatomées et des silicoflagelles a la biostratigraphie. Reconstitution du messénien de méditerranée : analyse de quelques tripolis du passage mio-pliocène a chypre, en crête et au Maroc. Thèse de doctorat 3e cycle, universite de paris-sud, france, 274 p.
- Gaudant J, Caulet JP, Geronimo I, Stefano A, Fourtanier E, Romeo M & Vénec-peyré M, 1996. Analyse séquentielle d'un nouveau gisement de poissons fossiles du Messinien marin diatomitique: Masseria il Salto près de Caltagirone (province de Catane, Sicile). *Géologie méditerranéenne* 23 (2): 117-153.
- Gavrichev V S, Berezkin V G, Sorokina E YU, Bazyl'chik V, and Udarov B G, 1978. Study of catalytic activity of some solid supports for gas chromatography. *Udc* 541.128:543.544.
- Gersonde R & Schrader H, 1984. Marine Planktic diatom correlation of lower-Messinian deposits in the western Mediterranean. *Marine Micropaleontology*, 9, 2: 93-110.D.
- Gersonde R, 1980. paläoökologische und biostratigraphische auswertung von ditomeena assoziationen aus dem mesinium des caltanisseta-beckens (sizilien) und einiger vergleich profile in so spanien, nw algerien und auf kreta. These, Universite de Kiel, Allemagne, 393 p.
- Ghosh D, Bhattacharyya K, 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 20 / 295–300.
- Giles O H, D'Silva A P, Easton A, 1974. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm (1), *J. Colloid inters Sci.*, 147, 755

- Hadjadj-Aoul O, Belabbes R, Belkadi M, Guermouche M H, 2005. Characterization and performances of an algerian diatomite-based gas chromatography support, *applied surface science* 240 (2005) 131–139.
- Hadjar H , Hamdi B , Jaber M , Brendlé J , Kessaïssia Z , Balard H , and Donnet JB, 2007. Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal, *Microporous and Mesoporous Materials* 107 / 219–226.
- Hadjar H, Hamdi B, Kessaïssia Z, 2005. Synthèse et application à la rétention en solution métallique aqueuse d'adsorbants à base de silice 1<sup>er</sup> Séminaire International sur l'Environnement et ses Problèmes Connexes (SIEPC 2005), Béjaïa, 05-07 juin.
- Hamdi B, 1998. Étude physico-chimique des diatomites Algériennes., thèse doctorat d'Etat es sciences. USTHB.
- Hamdi B, Kessaïssia Z, Donnet J B, Wang T K, 2001. structure and texture changes of Kieselguhrs during decalcification, *SILICA*, 21-26.
- Hamdi B, Kessaïssia Z, Donnet JB and Wang T K, 1998. Analytical study of the variation of physico-chemical and structural properties of a Kieselgühr during its decarbonation. *Analisis*, 26, 164-169.
- Hamdi.B et Kessaïssia.Z, 1996. Préparation de supports de catalyseurs à partir d'un kieselguhr algerien ", iv<sup>eme</sup> colloque franco-maghrébin sur la catalyse, lille, juin.
- Harvey J, Kozlowski C et Sherwood P M A, 1987. *J. Mater. Sci.*, 22, 1585.
- Hassan M S, Ibrahim I A, and Ismael IS, 1999. Diatomaceous deposits of fayium, Egypt; characterization and evaluation for industrial application; *chinese journal of geochemistry* vol. 18 no. 3.
- Ho Y S and McKay G A, 1998. Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, 76, No. B4, 332.
- Ho Y S, Ng J, Mckay G, 2001. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics, *Sep. Sci. Technol.* 36 (2) / 241–261.
- Ho Y S, Wase D A, Forster CF, 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss Peat, *Environ. Technol.* 17 / 71–77.
- IANR, 1997. [Mis à jour: en 1997]. Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska [en ligne]. Disponible sur Internet, <<http://ianrpubs.unl.edu/water/g1333.htm>>.
- Iler R K, 1979. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley-Interscience, New York.
- INSPQ, 1998. Définition nosologique d'une maladie à déclaration obligatoire ou d'une intoxication et d'une exposition significative : le plomb, isbn 2-550-41619-8 disponible : <http://www.inspq.qc.ca>.

- Ishitani.K, 1981. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber Carbon, 19(4), 269.
- Jenkins , Synder R L, 1996. Introduction to X-ray powder diffractometry Vol. 138 in chemical analysis: A series of monographs on analytical chemistry and its applications (J.D. Winefordner editor) éd. Wiley interscience, 90P.
- Johnson R. [mis à jour: en 2005]. Drinking water treatment methods [en ligne]. Disponible sur Internet, <http://www.cyber-nook.com/water/Solutions.html>.
- Kastis D, 2006. Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite. Cement Concrete Research ;36:1821–6.
- Kayode O. Adebowale, Iyayi E. Unuabonah, Bamidele I, Olu-Owolabi, 2006. The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay. Journal of Hazardous Materials B134 / 130–139.
- Kessaïssia.Z, Papirer E, Donnet J B, 1981. The surface energy of silicas, grafted with alkyl chains of increasing lengths, as measured by contact angle techniques. Colloid. Interface Sci., 82, 526.
- Khan S, Reham R, Khan M, 1995. Adsorption of Cr(III), Cr(VI) and Ag(I) on bentonite, Waste Manage. 15 / 271–282.
- Khraisheh A M, Al-degs S Y, Mcminn A M, 2004. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. Chemical engineering journal 99 / 177-184.
- Khraisheh M A, Al-ghouti M A, 2005a. Enhanced Dye Adsorption by Microemulsion-Modified Calcined Diatomite ( $\mu$ E-CD). Adsorption 11: 547–559.
- Khraisheh M A, Al-Ghouti M A, Allen S J, Ahmad M N, 2005b. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. Water Research 39 /922–932.
- Kim Y, Cygan R T, Kirkpatrick R J, 1996.  $^{133}\text{Cs}$  NMR and investigation of cesium adsorbed on clay minerals and related phases. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, 1041-1052.
- Kumanchan P, Traiyan.A, 1986. Research on geologic environment, chemical compositions, physical properties and the uses of diatomite from the lampang basin, northern thailand. Economic geology division report, 2nd edition, department mineral resources, bangkok:, p. 27.
- Kunwadee R , Aphiruk C , Chutima T ; 2008. Thermal and acid treatment on natural raw diatomite influencing in synthesis of sodium zeolites. J Porous Mater 15:499–505.
- Lagergren S, 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Ksver Vetenskapsakad Handl 24 / 1–6.
- Langmuir I, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 / 1361–1403.

- Lauwerys R, 1990. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3e édition, Masson, Paris.
- Lavoie M, 1992. Le plomb dans l'eau de consommation des garderies de la région de Québec », les Départements de santé communautaire de la région de Québec, en collaboration avec le Centre de toxicologie du Québec et le ministère de l'Environnement du Québec.
- Lazutkina O R, Kazak A K, Temereva I, Nedopolz S O, 2006. Prospects of using diatomite material from the sverdlovsk region in enamelling production, glass and ceramics vol. 63, nos. 3 – 4.
- Levallois P. et al. 1991. « Blood lead levels in children and pregnant women living near a lead reclamation plant », *Can. Med. Assoc. J.* 144(7):877-885.
- Lin J. X, Zhan A M, Fang A X, Qian Q, 2007. The adsorption of dyes from aqueous solution using diatomite; *J porous mater* / 14:449–455.
- Mall ID, Srivastava V C, Agarwal N K, 2006. Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes Pigments* 69 / 210–223.
- 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.
- Mansour B, Moissette P, Noël D & Rouchy J M, 1995. L'enregistrement par les associations de diatomées des environnements messiniens : l'exemple de la coupe de Sig (bassin du chelif-algerie). *Geobios* 28 (3): 261-279.
- Mansour B. & Saint martin J P, 1999. Conditions de dépôt des diatomites messéniennes en contexte de plate-forme carbonatée d'après l'étude des assemblages de diatomées: exemple du Djebel Murdjadjo (Algérie). *Geobios* 32 (3): 395-408.
- Marcos L, 2001. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, 281p.
- Martirosyan G, Manukyan A, Ovsepyan E, Kostanyan K, 2003. A Study of Adsorption-Structural Properties of Natural and Processed Diatomites. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 4, 2003, pp. 531\_535. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Vol. 76, No. 4, 2003, pp. 551\_555.
- McKay G, Allen S J, McConvey I F M, 1981. *J. Colloid Interface Sci.* 323.
- Metin G, Duygu V, Murathana E, 2008. Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite; *Journal of Hazardous Materials* 160 / 318–323.

Muhammad N, Mahmood A, Shahid S, Shah S, Khalid A, McKay G, 2006. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. *Journal of Hazardous Materials B138* / 604–613.

Murathan A S, Butun M, 2006. Removal of lead ions from dilute aqueous solution in packed column by using natural fruit shells through adsorption, *Fresen Environ. Bull.* 15 / 1491–1498.

Nakkad R, 2004. Caractérisation morphologique et thermophysique de la diatomite; mémoire de DEA ; FST-T.

Naseem R, Tahir S, 2001. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res.* 35 (/ 3982–3986.

Nikolaos K, 2007. Mineralogy and geochemistry of diatomite associated with lignite seams in the Komnina Lignite Basin, Ptolemais, Northern Greece. *International Journal of Coal Geology* 71 / 276–286.

Oberlin A, 1989. “ Chemistry and Physics of Carbon ”, Ed. par P.A. Thrower, 1-144, Marcel Dekker, N.Y., 22, 212.

OFEV, 2007. Méthodes d’analyse et d’appréciation des cours d’eau, diatomées niveau R (region) 40/70.

OMS, 1978. Critères d’hygiène de l’environnement. 3-le plomb. Genève. 172P.

OMS, 2000. Plomb, In Directive de qualité pour l’eau de boisson; Volume 2 – Critères d’hygiène et documentation à l’appui Organisation mondiale de la Santé, Genève, pp. 340-363.

Orumwense F, 1996. Removal of lead from water by adsorption on kaolinite clay, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 65 / 363–369.

Ozacar M, Soykan C, Engil S, 2006. Studies on synthesis, characterization, and metal adsorption of mimosa and valonia tannin resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 / 786–797.

Papirer E , Balard H, 1999. IGC: a method for the evaluation of the interaction potential of solid surfaces Chapt.4 in “Adsorption on Solids.” Ed. Pefferkorn.

Peng L, Wang Q, Li X, Zhang C, 2009. Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 334 / 112–115.

Perrodon A, 1957. Étude géologique des bassins néogènes de l’Algérie occidentale. *Publications du Service de la Carte géologique d’Algérie* 12:1-328.

Pestrea S, Mansour B & Saint martin J P, 1999. Les diatomites du Messinien d’Afrique du Nord (Algérie, Maroc): principaux enseignements. *Cryptogamie-Algologie* 20 (2): 109-110.

Piquet-Gauthier B et Dupont S, 1995. Profil régional de santé environnementale de la région des Laurentides ». Régie régionale de la santé et des services sociaux des Laurentides.

Qi L, Xu Z, 2004. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles, *Colloids Surf. A: Physicachem. Eng. Aspects* 251 / 183–190.

Qiao H, Parsons PJ, Slavin W, 1995. Transferability of blood lead determinations by fumace atomic absorption spectrophometry and continuum background correction. *Clin Chem*, 41: 1451-1454.

Rabinowitz M B, 1995. Stable isotopes of lead for source identification, *Clinical Toxicology*, 33(6), 649-655.

Ramade F, 1992. Précis décotoxicologie. Masson, paris, 300P.

Ramesh A, Lee DJ and Wong JW, 2005. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents *Journal of Colloid and Interface Science* 291, p. 588.

Raouf A, 1998. Adsorption, distribution et dynamique de l'eau dans les milieux poreux, LCPC 1998.

Rauzy S, Danjou J, 1996. Le plomb dans les eaux douces naturelles, eaux superficielles et eaux souterraines. In *Aspects analytiques du plomb dans l'environnement*. Tec., Doc, Paris, 57-74.

Rezzoug S, 2000. Contribution à l'étude de la contamination par les métaux lourds dans la matière en suspension et le sédiment superficiel des golfes de Béjaia et de Skikda. Mémoire de Magister en Océanologie biologique, ISMAL, 244P.

Riaza S, Sekar M, Sakthi V, Rengaraj S, 2009. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science* 279 /307–313.

Rouchy J M, 1982. La genèse des évaporites messéniennes de mediterranee. *Mémoires du museum national d'histoire naturelle, paris, série c (50):* 1-267.

Rouchy J M, 1988. Relations évaporites-hydrocarbures: l'association laminites-récifs-évaporites dans le messénien de méditerranée et ses enseignements, in busson g. (ed.), *evaporites et hydrocarbures. Mémoires du muséum national d'histoire naturelle. C,* 55: 43-69.

Ruhan A A, Ahmet S, Mustafa T, 2009. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on biosorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution by macrofungus (*Lactarius scrobiculatus*) biomass. *Chemical Engineering Journal* 151 / 255–261.

Rytwo G and Ruiz-Hitzky E, 2003. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite: Enthalpies of adsorption of dyes to montmorillonite *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71 ,p. 751.

- Ryu J E, Ziegler E E, Nelson S E et Fomon S J, 1983. Dietary intake of lead and blood lead concentration in early infancy, *Am. J. Dis. Child.*, 137, 886-891.
- Saint martin S, Conesa G & Saint martin J P, 2004. Signification pale écologique des assemblages de diatomées du messénien dans le bassin de Melilla-nador (Rif nord-oriental, Maroc). *Revue de micropaléontologie* 46: 161-190.
- Santé Canada, 2002. Résumé des recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le Comité fédéral-provincial-territorial sur l'eau potable du comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail), Accessible à: [www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc\\_pubs/sommaire.pdf](http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/sommaire.pdf).
- Sarkar M, Acharya P and Battacharya B, 2003. *J. Colloid Interface Sci.* 266.
- Sautter L R & Sancetta C, 1992. Seasonal associations of phytoplankton and planktic foraminifera in an upwelling region and their contribution to the sea seafloor. *Marine Micropaleontology* 18: 263-278.
- Schock M R, 1990, Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems, *environmental Monitoring and Assessment*, 15, 59-82.
- Scola A, Laube B L, 1985. "Characterization of the surface and Interface of the Carbon ", "Molecular Characterization of Composite Interface ", Ed. Par H. Ishida, G.Kumar, Plenum Press, 423-444.
- Seki H, Suzuki A, 1997. Adsorption of lead ions on composite biopolymer adsorbent. *Ind Eng Chem Res* ;35:1378–82.
- Selitti C, Koneig J L, Ishid H, 1989. Interface in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites", Ed. H. Ishida, Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, 125.
- Shawabkeh R, Al-Harashsheh A, Hami M, Khlaifat A, 2004. Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, *Fuel* 83 / 981–985.
- Shekov A, Egorov A N, Annenkov V V, 2007. Effect of diatomite on combustion of poly(vinyl chloride) plastisols, *polymer science, ser. A*, vol. 49, no. 6, pp. 722–728.
- Shimada, Takahagi T, Fukuhura M, Morita K, Ishitani A, 1986. FT-IR study of the stabilization reaction of polyacrylonitrile in the production of carbon fibers. *J. Polym. Sci. (Part. A): Polymer Chemistry*, 24, 1989-1995.
- Siantar D P, Fripiat J J, 1995. Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 400-407.
- Sigg L, Stumm W, Behra P, 1994. *Chimie des milieux aquatiques*. Paris : MASSON, 391p.
- Stamatakis MG, Fragoulis D, Csirik G, Bedeleian I, Pedersen S, 2003. The influence of biogenic micro-silica-rich rocks on the properties of blended cements. *Cement Concrete Composites* ;25:177–84.

Staunton S, Roubaud M, 1997. Adsorption of  $^{137}\text{Cs}$  on montmorillonite and illite : Effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clay and Clay Minerals*, 45, 251-260.

Suleman Q, Anwar R S, Muhammad U, 2009. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. *Journal of Hazardous Materials* 166 / 998–1005.

Sun Q and Yang L, 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peate resin particle *Water Res.* 37 (2003), p. 1535.

Suteu D, Bilba D, 2005. Equilibrium and kinetic study of reactive dye Brilliant Red HE-3B adsorption by activated charcoal, *Acta Chim. Slov.* 52 (1) / 73–79.

Tan X L, Wang X K, Chen C L, Sun A.H, 2007. Effect of soil humic and fulvic acids, pH and ionic strength on Th(IV) sorption to  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *Appl. Radiat. Isot.* 65, 375–381.

Trivedi HC, Patel VM, Patel RD, 1973. Adsorption of cellulose triacetate on calcium silicate. *Eur Polym J*; 9:525–31.

Tseng RL, Tseng S K, 2005. Pore structure and adsorption performance of KOH activated carbons prepared from corncob, *J. Colloid Interface Sci.* 287 /428–437.

United States Environmental Protection Agency, 1991. Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; Final rule, In *Federal Register Part II* (40 CFR Parts 141 and 142, June 1991), p.26460-26564.

Unuabonah E I, Adebowale K O, Olu-Owolabi B I, 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials* 144 / 386–395.

USGS, 2006. Freshwater Diatomite Deposits in the Western United States. U.S. Geological Survey Fact Sheet 2006-3044.

Vadivelan V, and Vasanth Kuma K, 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk *Journal of Colloid and Interface Science* Volume 286, Issue 1, 1 June, Pages 90-10.

Vernon F, Rayanakorn M, 1980. Influences of support, stationary phase polarity and loading in gas-liquid chromatographic retention. *Chromatographia* vol. 13 no. 10, october 1980.

Wahburn.M, 1921. Polyamide powder made of particles with a "sand rose" structure, and process for its preparation *Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 7, 115.

Wang H J, Zhou A L, Peng F, Yu H, Chen L F, 2007. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb (II) in aqueous solution, *Materials Science and Engineering A* 466 / 201–206.

Wang S, Terdkiatburana T, Tade M O, 2008. Adsorption of Cu (II), Pb (II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems, *Sep. Purif. Technol.* 62/64–70.

Weber W J and Morris J C, 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *J. Sanit. Engng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89.

Welles A F, 1975. « Structural Inorganic Chemistry » 4th ed, Clarendon Press, Oxford, p.78.

Winter J G et Duthie H C, 2000. Epilithic diatoms as indicators of stream total N and total p concentration'. *Journal of the north american benthological society*, 19: 32-49.

Wu Z, Gu Z, Wang X, Evans L, Guo H, 2003. Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acid, *Environ.Pollut.* 121/469–475.

Wunsam S, Cattaneo A and Bourassa N, 2002. 'Comparing diatom species, genera and size in biomonitoring: a case study from streams in the laurentians (quebec, canada)'. *Freshwater biology*, 47: 325-340.

Yaneva Z and Koumanova B, 2006. Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions *Journal of Colloid and Interface Science* 293, p. 303.

Yee HY, Nelson JD, Jackson B, 1994. Measurement of lead in blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J Anal Toxicol*, 18: 415-418.

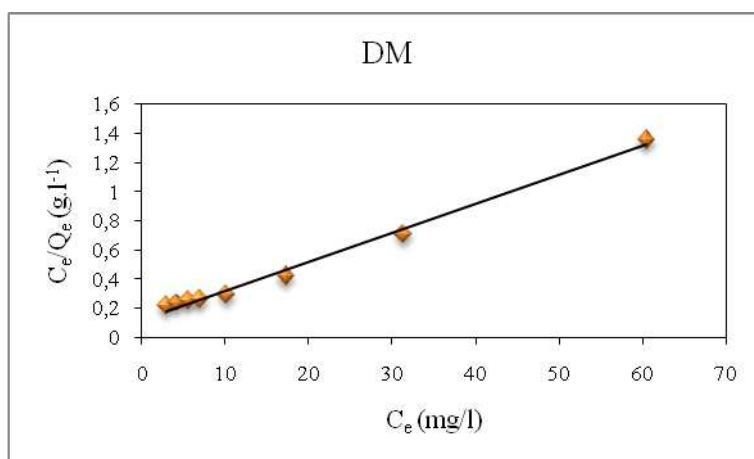
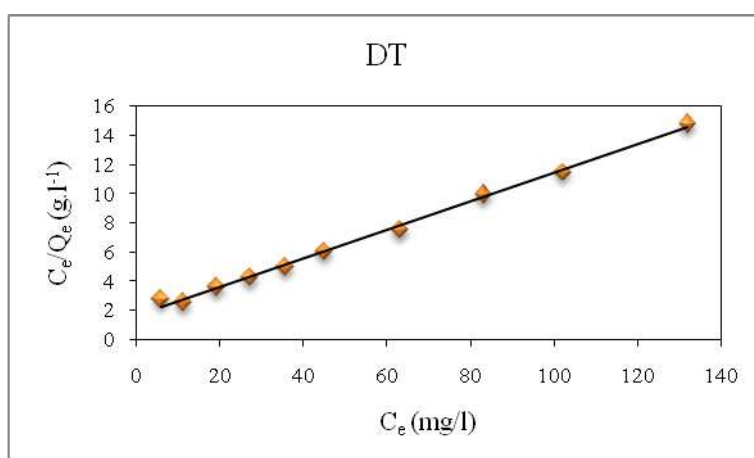
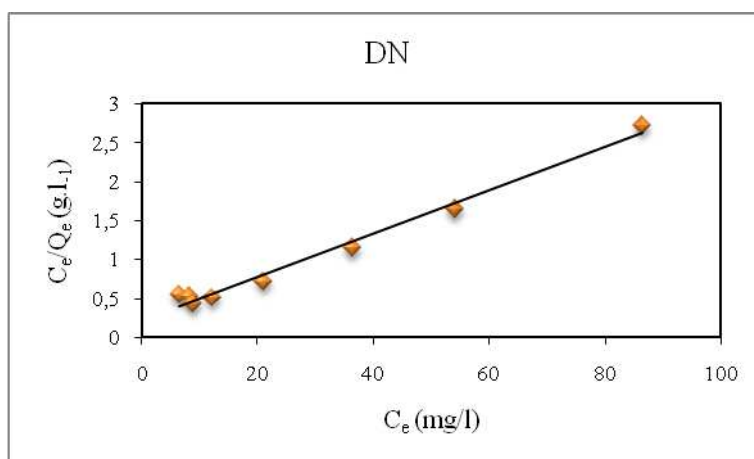
Yehia H M, Abd El-Hakim A M, 1997. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using bean-waste. I. External mass transfer processes, *J. Egypt Soc. Eng.* 36 (2) /44.

Zhuravlev L T, 2000. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model ; colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects 173 /1–38.

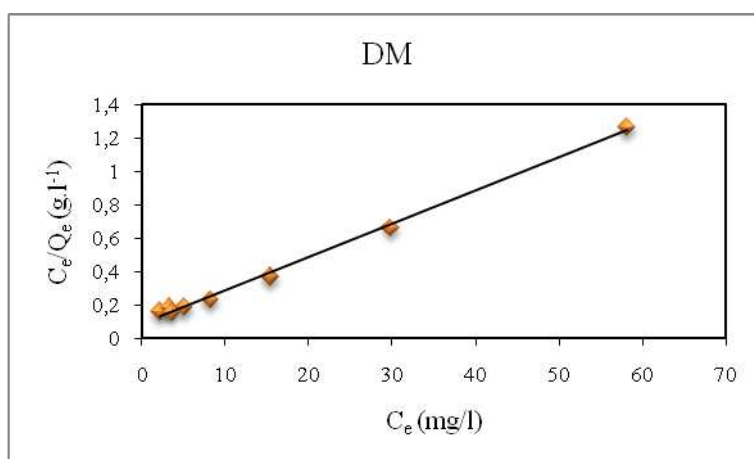
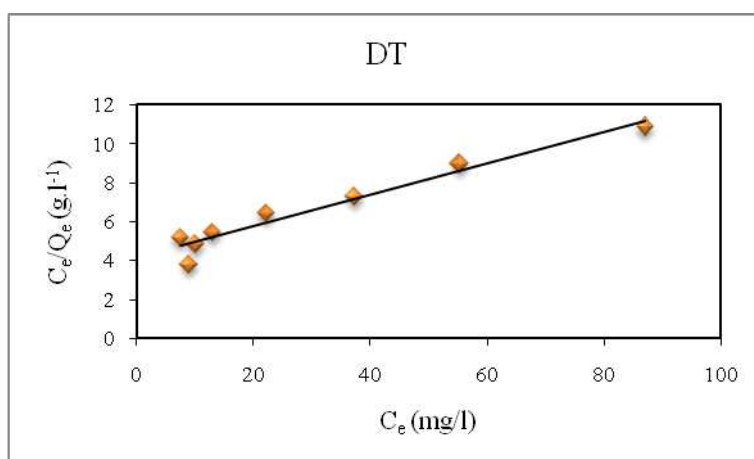
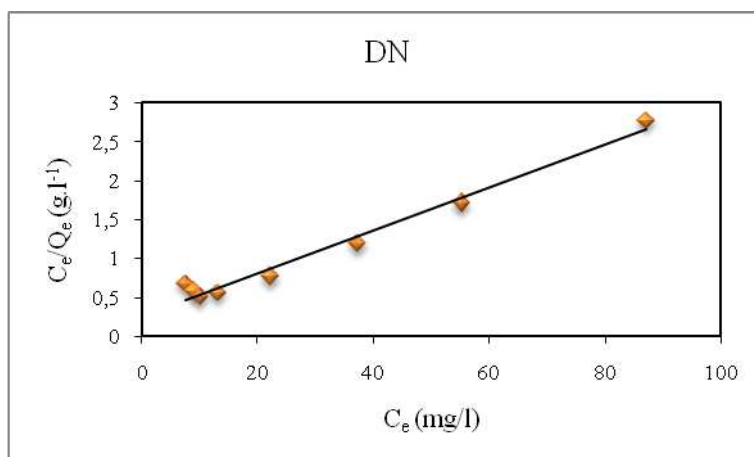
Ziegler E E, Edwards B B, Jensen R L, Mahaffey K R et Fomon S J, 1978. Absorption and retention of lead by infants, *Pediatr Res*, 12(1), 29-34.

## Annexe 01 :

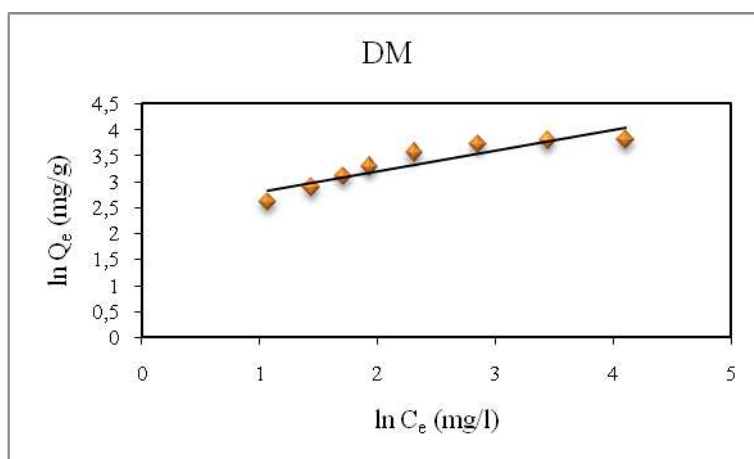
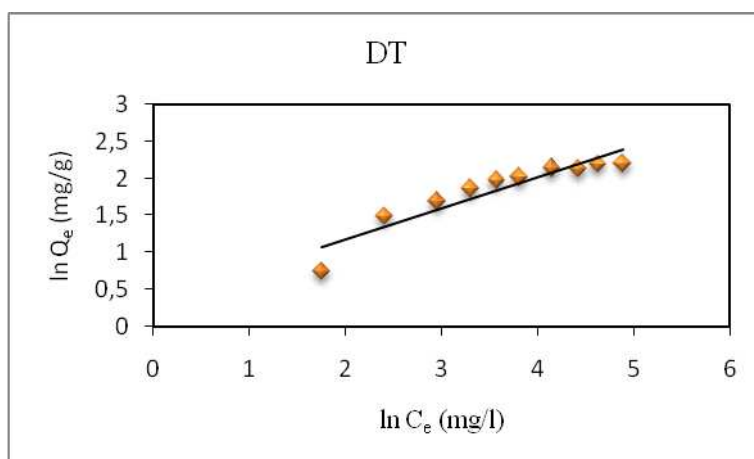
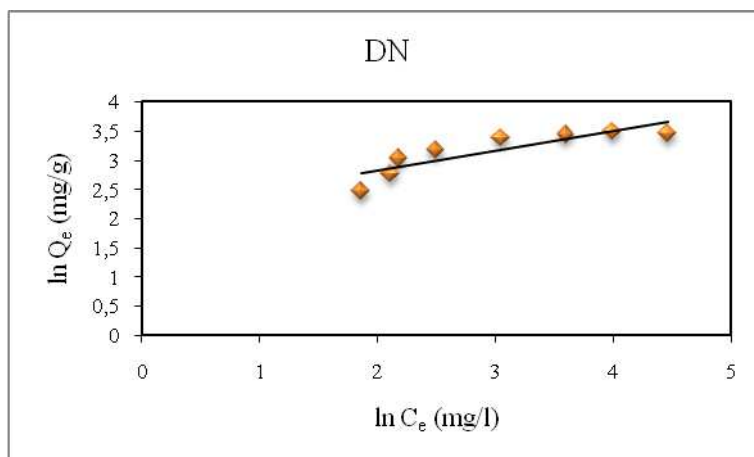
Modélisation de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les échantillons diatomitiques selon Langmuir à  $30^{\circ}C$



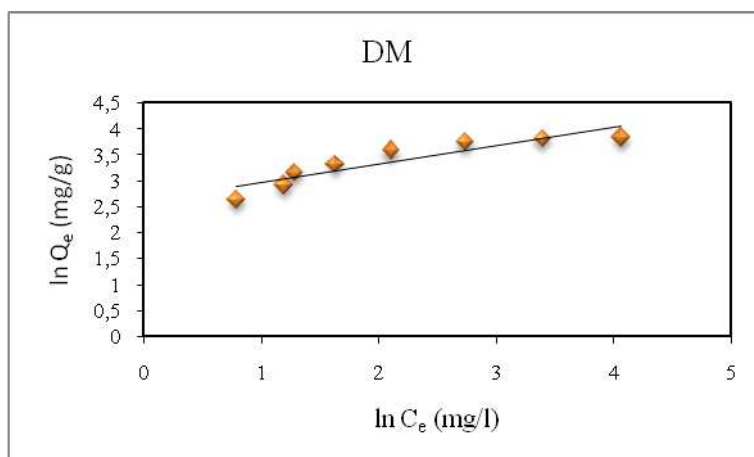
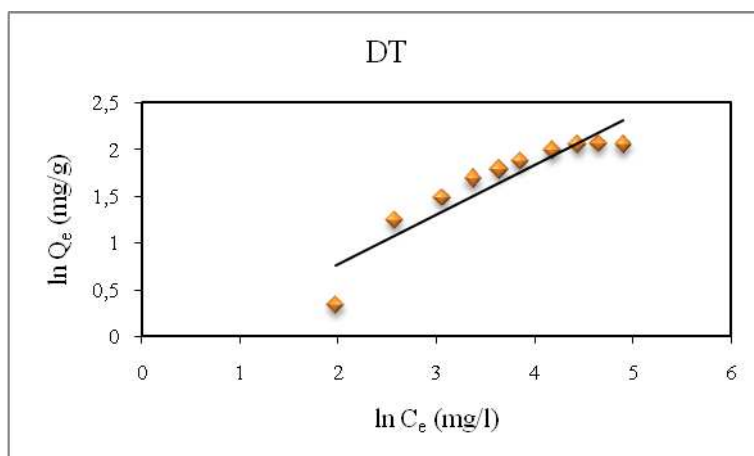
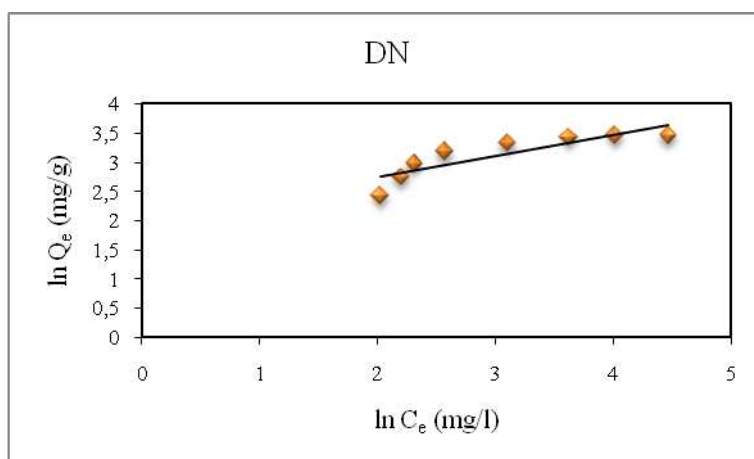
Modélisation de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les échantillons diatomitiques selon Langmuir à  $40^{\circ}C$  :



Modélisation de l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  sur les échantillons diatomitiques selon Freundlich à  $(30^\circ\text{C})$  :



Modélisation de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les échantillons diatomitiques selon Freundlich à  $40^{\circ}C$  :



Annexe 02 : les appareils utilisés pour la caractérisation des échantillons diatomitiques



Fluorescence X



Diffractomètre aux RX



Appareil de spectroscopie IR de type Perkin Elmer 1600



Microscope électronique à balayage muni d'une sonde aux RX



Appareil volumétrique de mesure de surfaces spécifiques de type Micromeritics

Annexe 03: Abondance relative des différents taxons (diatomées et silicoflagellés) en fonction de la température de l'eau et de mode de vie.

264

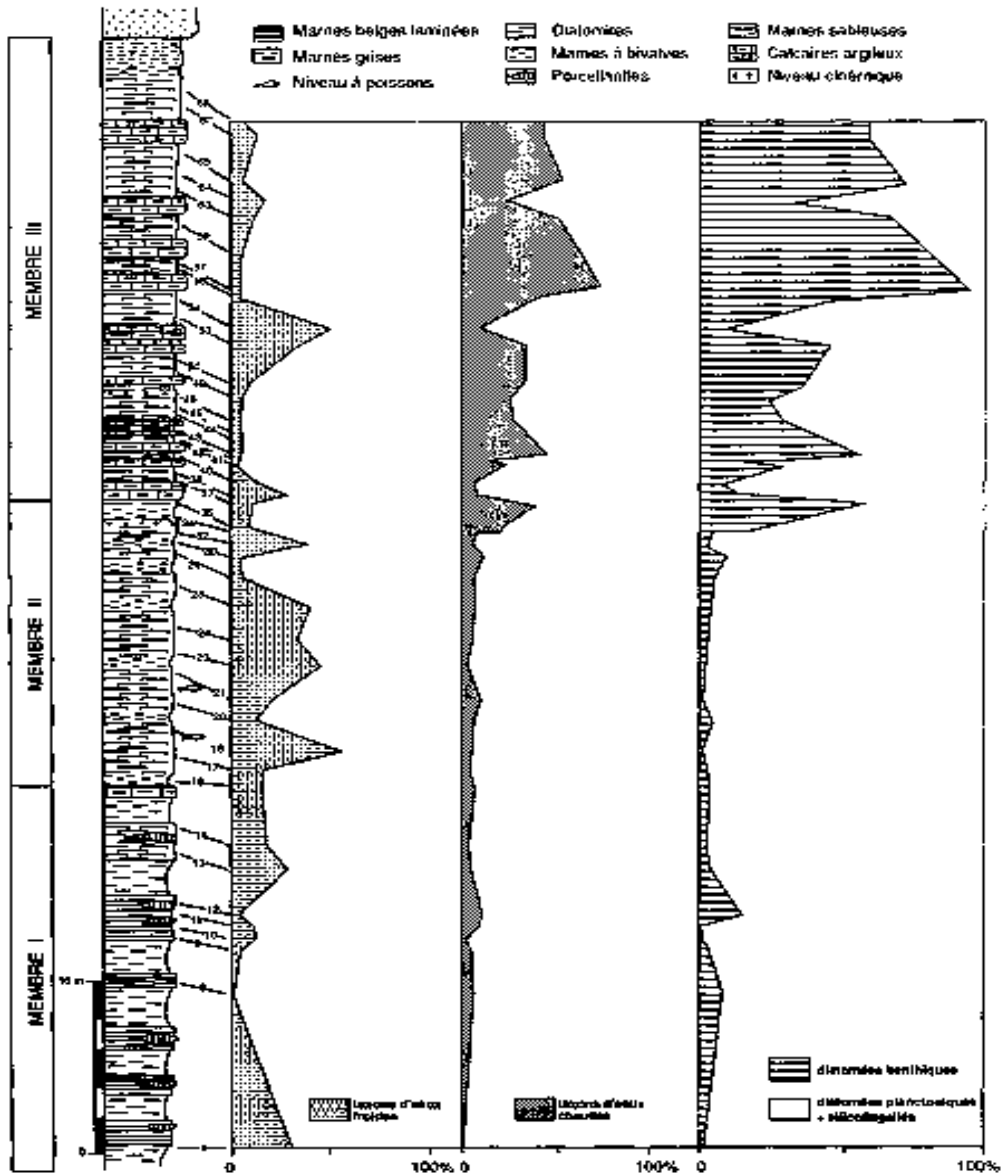


Figure 3 - Abondance relative des différents taxons (diatomées et silicoflagellés) en fonction de la température de l'eau et de mode de vie. *Relative abundance of the various taxa (diatoms and silicoflagellates) according to water temperature and ecology.*