

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER II EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème:

Etude thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène sur des composites à base de diatomite.

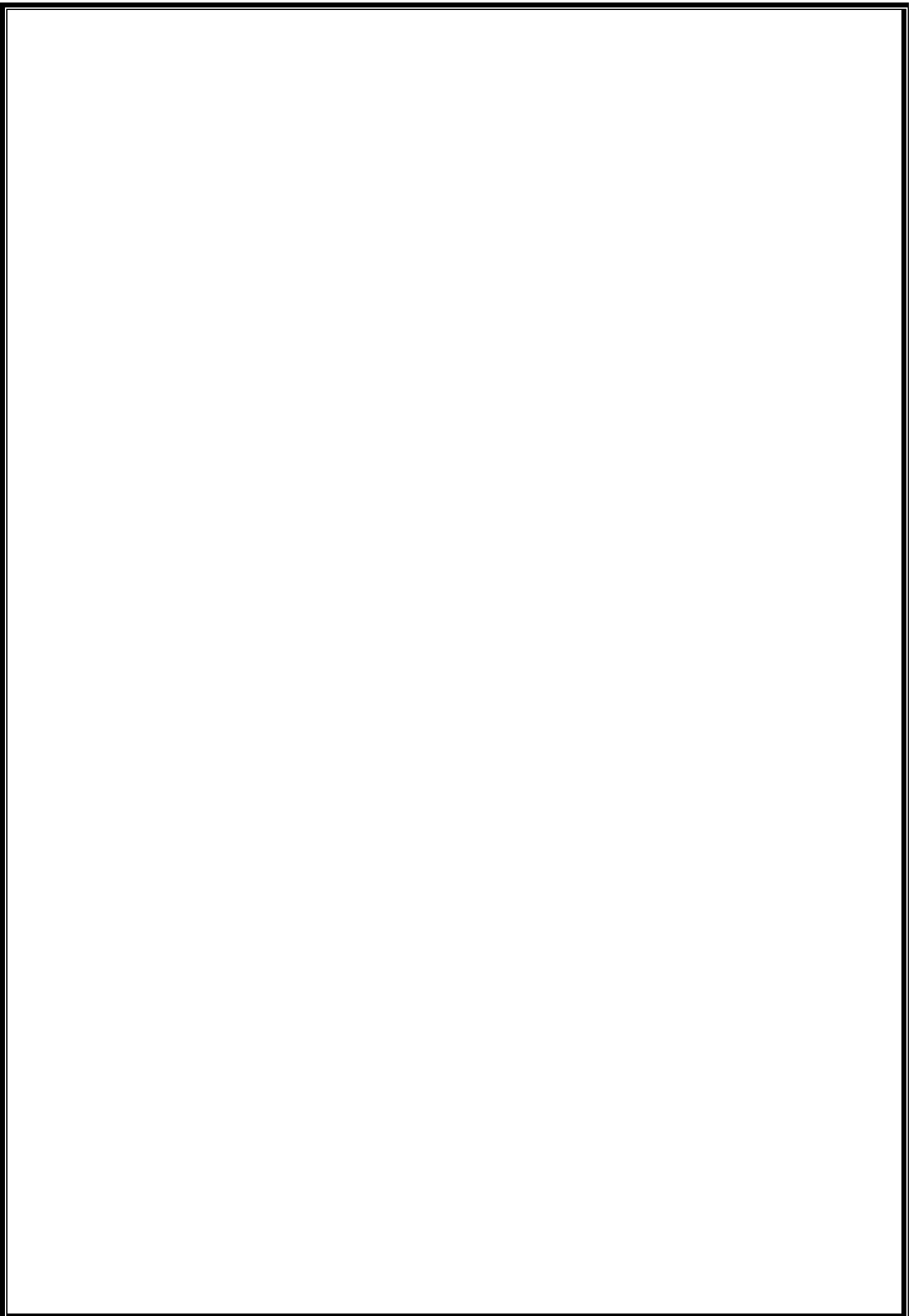
Présenté par:

➤ **HAMDI Chafia**

Soutenue le 26/10/2013 devant le jury suivant :

Mme MEHDID. S	Maître assistante	(ENSSMAL)	Présidente
Mr HAMDI. B	Professeur	(ENSSMAL)	Examineur
Mme HAMDI. S	Maître de conférences	(ENSSMAL)	Examinatrice
Mme KHELIFA. N	Maître assistante	(ENSSMAL)	Promotrice

Promotion: 2013



Remerciement

Tout d'abords, je voudrais présenter mes remerciements à ma promotrice Madame **Khelifa. N**, de m'avoir encadré durant ce travail et pour son suivi ainsi que ses précieuses orientations pour permettre l'élaboration de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à **Mr Hamdi. B** et à Madame **Hamdi. S** pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions et je les remercie vivement pour leur écoute ainsi que leurs conseils.

Je remercie également Madame **Mehdid. S** pour le grand honneur qu'elle m'a fait, en présidant ce jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à **Mr Maatouk .Y**, ingénieur au laboratoire de l'ENSSMAL pour sa disponibilité durant ma pratique effectué au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier également Mr le directeur de l'ENSSMAL d'avoir fait le nécessaire pour que je termine ma pratique dans les délais.

Mes plus tendres remerciements, s'adressent à mes parents, de m'avoir guidé et orienté, pour la compréhension, l'amour et le dévouement par lesquels ils m'entourent, ainsi qu'à mon frère Saïd et mes sœur Lynda, Dalila et Safia qui ont toujours répondu présents pour moi.

La réalisation de ce mémoire n'aurait pas été possible sans leur soutien moral et affectif. Merci à vous.

Je voudrais également remercier Farid pour sa présence et ses encouragements.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à ma copine Fatiha, qui m'a soutenu durant l'élaboration de ce travail, je ne saurais exprimer ma gratitude pour tous ce que tu as faits pour moi.

Enfin, je tiens particulièrement à adresser mes plus vifs remerciements et exprimer ma gratitude à mes amis (Nora, Katia, Aimad, Nora, Lyes et Faissal) de m'avoir tant aidé durant la réalisation de ce mémoire et à tous ceux ou celles qui m'on aidé de près ou de loin.

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

- *Mes très chers parents, pour leur dévouement, leur soutien et leur sacrifice et sans qui je n'aurais pas eu le courage de continuer mon chemin, que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

- *Mon frère Saïd et mes sœurs Lynda, Dalila et Safia, pour leur présence permanente, leur écoute et leur conseils ;*

- *Farid pour son soutien et ses encouragements ;*
 - *Mes chers amis Katia, Nora, Fatiha, Nora, Aimad, Lyes et Faissal pour leur soutien et leur présence ;*

 - *Ma chère amie Siham, pour ses encouragements ;*

 - *Tous mes amis.*

Liste des tableaux

Tableau 1 : Analyse chimique de diatomite.....	9
Tableau 2 : Tableau de synthèse des modèles de Langmuir et Freundlich.....	20
Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	23
Tableau 4 : Solutions étalon à différentes concentrations.....	26
Tableau 5 : Modèles utilisés dans la représentation des isothermes.....	31
Tableau 6 : Tableau des constantes de Langmuir.....	32
Tableau 7 : Tableau des constantes de Freundlich.....	33
Tableau 8 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption.....	37
Tableau 9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption.....	39

Liste des figures

Figure.1a : Diatomite.....	8
Figure.1b : Les squelettes de diatomées et leur structure.....	8
Figure .1c : les différentes formes des diatomées.....	8
Figure. 2a : Diatomite de l'unité de Sig.....	9
Figure. 2b : Poisson piégé dans de la diatomite.....	9
Figure. 3a : Aspect de la texture de diatomite.....	10
Figure. 3b : Aspect de la structure des pores.....	10
Figure. 4 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	18
Figure. 5 : Localisation géographique de la couche de diatomites.....	22
Figure. 6 : Organigramme montrant les différentes étapes de préparation des composites DNS-tc	24
Figure.7 : Balance de pesée.....	25
Figure.8 : Solution mère.....	25
Figure. 9 : Solution fille.....	26
Figure. 10 : Solutions étalon à différentes concentrations.....	26
Figure. 11 : Bain thermostaté muni d'un agitateur.....	27
Figure. 12 : Echantillons mis dans le batch.....	27
Figure.13 : Spectrophotomètre UV.....	27
Figure.14a : DN.....	30
Figure. 14b : DNS-t.....	30
Figure. 14c : DNS-tc	30
Figure. 15 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K.	31
Figure. 16 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K.....	32

Liste des figures

Figure. 17 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K.....	32
Figure. 18: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN.....	34
Figure. 19: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la DNS-t.....	34
Figure. 20: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la DNS-tc.....	35
Figure. 22 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 308°K.....	36
Figure. 23: Linéarisation de l'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 318°K.....	36
Figure. 24: Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 318°K.....	37
Figure.25 : Diagramme de $\ln k$ en fonction de $1/T$ pour les trois adsorbants.....	38

Sammaire

Sommaire

Introduction

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1.1 Généralités.....	5
1.1.1 Pollution du milieu.....	5
1.1.2 Procédés de dépollution.....	5
1.1.3 Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux.....	6
1.2 La diatomite.....	8
1.2.1 Généralités.....	8
1.2.2 Aspect géologique de la diatomite Algérienne.....	9
1.2.3 Propriétés physico- chimiques de la diatomite Algérienne.....	9
1.2.4 Domaine d'application.....	10
1.3 Les composites à base de diatomite.....	11
1.3.1 Propriétés.....	11
1.3.2 Méthodes de préparation des composites.....	12
1.4 Colorants utilisés dans les textiles	13
1.4.1 Introduction.....	13
1.4.2 Classification.....	13
1.4.3 Pollution des eaux par les effluents des industries de textiles.....	14
1.4.4 Procédés de traitements des effluents de l'industrie textile	15
1.5 Etude d'adsorption	17
1.5.1 Calcul des quantités adsorbées.....	17
1.5.2 Isotherme d'adsorption.....	17
1.5.3 Grandeurs thermodynamiques.....	18
1.6 Modélisation des équilibres d'adsorption.....	20

Sommaire

1.6.1	Modèle de Langmuir	20
1.6.2	Modèle de Freundlich.....	20
Chapitre 2 : Matériels et méthodes		
2.1	Produits.....	22
2.1.1	Diatomite naturelle Algérienne	22
2.1.2	D(+) glucose	22
2.1.3	Bleu de méthylène	23
2.2	Préparation des adsorbants	23
2.3	Présentation des techniques de caractérisations des adsorbants	25
2.3.1	Microscopie à balayage électronique (MEB).....	25
2.4	Solutions et dosages	25
2.4.1	Préparation des solutions.....	25
2.4.1.1	Solution mère.....	25
2.4.1.2	Solution fille	25
2.4.1.3	Solutions standards.....	26
2.4.1.4	Courbe d'étalonnage.....	26
2.4.1.5	Protocole expérimental d'adsorption en batch.....	26
2.4.2	Dosage par spectroscopie UV-visible.....	27
2.5	Etude d'adsorption.....	28
2.5.1	Calcul des quantités adsorbées.....	28
2.5.2	Isotherme d'adsorption.....	28
Chapitre III : Résultats et discussions		
3.1	Introduction	30

Sommaire

3.2	Caractérisations par Microscope à Balayage électronique (MEB).....	30
3.3	Adsorption du bleu de méthylène	30
3.3.1	Isothermes d'adsorption.....	30
3.3.2	Effet de la température.....	33
3.3.3	Etude thermodynamique.....	37
	Conclusion.....	41
	Références bibliographiques.....	44

Introduction

Introduction

La pollution de l'environnement est un sujet d'actualité, celle des eaux est placée au sommet des préoccupations de l'homme à cause de la quantité et la diversité des contaminants rejetés. Leur élimination est devenue une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population mais également une priorité pour les industriels en raison notamment de la réglementation en matière de rejets de plus en plus sévère.

Pour se faire, plusieurs méthodes de traitement ont été développées au cours des dernières années afin de minimiser les impacts de la pollution sur l'environnement et l'homme. Parmi les méthodes proposées pour lutter contre la pollution des eaux, l'adsorption en régime statique ou dynamique semble être la solution la plus utilisée. Par conséquent des travaux de recherche concernant le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides ont été réalisés. Cette étude s'inscrit justement dans cette perspective.

Parmi les techniques d'adsorption les plus utilisées, on a l'adsorption sur charbon actif qui est considéré comme le matériau le plus efficace pour l'élimination de divers polluants. Cependant cet adsorbant présente quelques contraintes liées surtout au coût trop élevé de ce matériau. Alors vu le prix et le coût de la régénération de ce dernier, plusieurs travaux se sont mis à la recherche, l'exploration et l'élaboration de nouveaux adsorbants ayant des qualités se rapprochant de celles du charbon actifs. Pour se faire ces matériaux naturels subissent des traitements physiques et /ou chimiques.

L'objectif principal de ce travail est de déterminer les grandeurs thermodynamiques (l'enthalpie libre G^0 , l'enthalpie H^0 et l'entropie S^0) et d'examiner la possibilité de l'augmentation des propriétés adsorbantes de la diatomite naturelle ayant subi des traitements, pour en préparer des matériaux composites, afin de tester leur pouvoir adsorbant et de juger leur efficacité comme adsorbants vis-à-vis d'un colorant cationique (le bleu de méthylène) très utilisé dans l'industrie textile.

Pour établir ce manuscrit, on a suivi les étapes ci-dessous :

- Dans le premier chapitre «Synthèse bibliographique» il a été présenté ;
En premier lieu des généralités sur la pollution et quelques procédés de dépollution, des notions sur l'adsorption et le rôle de cette dernière dans les traitements.
En second ; quelques spécificités de la diatomite algérienne, ses champs d'application et certains composites à base de diatomite.
En troisième, quelques notions sur les colorants utilisés dans les textiles ainsi que leur classification, leurs effets polluants et les procédés de leur élimination.
Ensuite, on s'est intéressé à l'étude de l'adsorption, les isothermes d'adsorption, leur classification et on a donné les grands traits des paramètres thermodynamiques.
Enfin, on est passé à la description des deux modèles utilisé pour tracer nos isothermes

Introduction

d'adsorption.

Dans le second chapitre «Matériels et méthodes», les grandes étapes concernant la préparation de nos échantillons ont été décrites ainsi que le matériel utilisé et la procédure expérimentale.

- Au sein du troisième chapitre «Résultats et discussion», il a été présenté
 - la caractérisation de nos échantillons par microscopie à balayage électronique (MEB),
 - l'étude des propriétés de rétention de nos adsorbants vis-à-vis du bleu de méthylène en développant les tracés de ces derniers et en étudiant l'influence du paramètre température sur le pouvoir adsorbant de nos matériaux à l'égard de notre polluant,
 - le calcul des grandeurs thermodynamiques.
- Enfin, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.



CHAPITRE I

Généralités

1.1 Généralités

1.1.1 Pollution du milieu

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité. Dans l'industrie du textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore (Benaissa, 2012).

Ainsi, la santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie. Cependant l'impact de la pollution ne se limite pas uniquement à la faune aquatique ou au rendement de nos terres mais l'homme est également concerné, vu la multitude des polluants toxiques qu'il ingurgite chaque jour sans se rendre compte, par le biais de la chaîne alimentaire.

Malgré les efforts considérables fournis pour atténuer les effets des divers polluants, il reste encore beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne les effluents des industries textiles surtout que ces rejets font partis des eaux usées les plus mal traitées.

Pour cette raison et bien d'autres encore, l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés a été stimulé et encouragé, permettant ainsi de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

Actuellement plusieurs procédés sont employés, mais les résultats attendus après utilisation de l'une ou l'autre méthode dépendent de l'efficacité des techniques utilisées vis-à-vis du traitement voulu en relation avec le degré de dégradation ou de pollution.

1.1.2 Procédés de dépollution

Il existe un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles. Celles-ci sont différentes les unes par rapport aux autres, on va citer quelques unes dont :

- L'électrodialyse : permet, sous l'action d'un champ électrique continu, d'extraire par migration au travers de membranes échangeuses d'ions, les espèces ionisées contenues dans une solution aqueuse.

L'inconvénient de cette méthode c'est que des phénomènes abaissant les performances de l'électrodialyse peuvent se produire au cours d'un transfert ionique prolongé au travers des membranes échangeuses d'ions (Dalanzzy, 2004).

- Traitement de surface par laser : elle s'est largement développée dans l'industrie, c'est une technologie de substitution au bain de traitement permettant d'économiser l'eau et de réduire le volume d'effluents polluants (Dalanzzy, 2004).

- L'oxydation anodique : l'inconvénient dans cette méthode c'est qu'elle requiert généralement de fort voltage ou des électrodes en matériaux spéciaux, tel que Pt/Ti (Lamri, 2010).

- La nano-filtration : cette technique permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom.

Son inconvénient est que sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de traitement (Berland et Juery, 2002).

Parmi ces techniques de dépollution, on cite également l'adsorption qui est l'objet de notre étude. Cette méthode a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. A titre d'exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels (Belaib, 2006).

1.1.3 Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux

L'adsorption comme une méthode efficace de traitement des contaminants semble offrir les meilleures possibilités de suppression de plusieurs polluants notamment de la couleur. Au cours des dernières années, de nombreuses technologies de substitution et adsorbants potentiels ont été jugés pour le déroulement du traitement des eaux usées.

Cependant, la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

C'est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appelons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes.

Ainsi, l'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires pour l'environnement.

On distingue deux types d'adsorption :

La physisorption : C'est la plus courante, elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface.

Elle est prédominante à de basses températures et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) (Benaïssa, 2012).

C'est un phénomène rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées (Lamri, 2010).

La chimisorption : Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées. C'est un phénomène irréversible et produit une modification des molécules adsorbées (Benaïssa, 2012).

L'adsorption comme technique de dépollution implique plusieurs matériaux sur lesquels ce phénomène peut se produire, citons quelques uns :

- **L'adsorption sur alumine active :**

C'est une méthode approuvée pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, Elle consiste à faire percoler l'eau à travers de l'alumine (Al_2O_3), matière poreuse capable d'adsorber les ions.

L'efficacité de cette technique dépend de la composition de l'eau à traiter (Harrat, 2013).

- **Adsorption sur argile**

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années.

Ceci explique, en particulier, les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile/eau (Harrat, 2013).

- **Adsorption sur charbon actif**

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants (Desjardins, 1997).

- **Adsorption sur bentonite**

Les bentonites sont des matériaux de minéralogie et de physico-chimie très variables. Ce sont des argiles dans lesquelles prédominent les minéraux du type montmorillonite (Harrat, 2013).

1.2 La diatomite

1.2.1 Généralités

La diatomite est une roche sédimentaire siliceuse, biogénique, légère, poreuse (Vasconcelos et al., 1998, 2000 ; Sahraoui et al., 2003), caractérisée par un grand pouvoir adsorbant (Al-Qodah et al.2007) qui lui permettent d’être impliqué dans plusieurs processus de filtrations (Martinovic et al., 2006) et de couleur claire (figure1a). Elle est composée presque entièrement de débris de squelettes de diatomées (figure 1b). Lorsque celles-ci meurent, leur contenu cellulaire se décompose et il ne reste plus que cette paroi externe qui sédimente et qui forme une roche que l'on appelle la diatomite ou terre de diatomées.

Ces diatomées possèdent une couche externe de silice que l'on nomme frustule.

Ces dernières aux innombrables formes (figure 1c) sont composées de silice souvent à l'état amorphe (S. É. Ivanov and A. V. Belyakov, 2008).



Figure.1a : Diatomite (Hadjar, 2012).

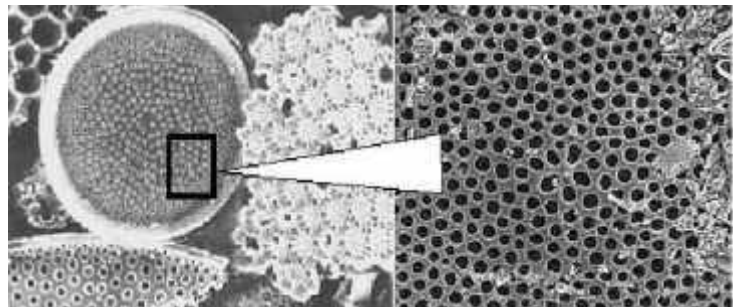


Figure.1b : Les squelettes de diatomées et leur structure (S. É. Ivanov and A. V. Belyakov, 2008).

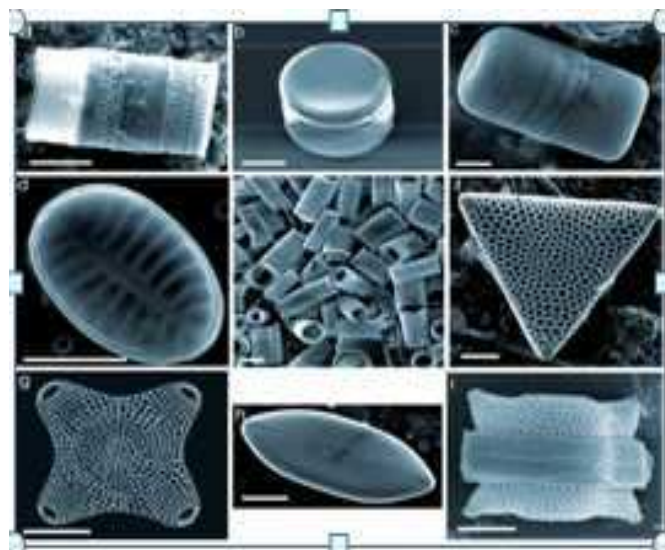


Figure .1c : les différentes formes des diatomées (Dusan et al, 2009).

1.2.2 Aspect géologique de la diatomite Algérienne

Grace à un cratère d'explosion (rempli d'une eau très riche en silice), il y a eu un dépôt de diatomées (intense développement), sur plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. L'érosion du quaternaire a dégagée le gisement de Sig (Ouest de l'Algérie). Les diatomées du Sig possèdent diverses formes, vu la présence de plusieurs lacs dans cette région. Les macros fossiles (faune et flore), abondants dans la diatomite, renseignent sur le paléoclimat et sur l'âge des dépôts.

La roche de diatomite se présente souvent sous forme de feuilles hétérogène. La formation diatomitique messénienne, également connue sous le nom de « Tripoli », représente l'un des événements sédimentaires les plus marquants, par son extension géographique à l'échelle de la Méditerranée en général mais en particulier dans le bassin du Chélif et en Algérie (Mansour et al, 2008).

Par ailleurs, les diatomées (présentes depuis 200 millions d'années), composantes essentielles des diatomites, sont d'excellents indicateurs paléo-écologiques (paléo-salinité, paléo-température et paléo-bathymétrie) et paléo océanographiques. Ainsi la diatomite peut se révéler propice à la conservation de fossiles, même vieilles de plusieurs millions d'années, elles en renferment encore de nombreux: diatomées, feuilles, insectes, poissons, (Figure n°2).



Figure. 2a: Diatomite de l'unité de Sig (Direction générale des mines, 2009).



Figure. 2b : Poisson piégé dans de la diatomite (Hadjar, 2012).

1.2.3 Propriétés physico- chimiques de la diatomite Algérienne.

Les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de diatomite récupéré de l'unité DIATAL (Filiale du groupe ENOF, Algérie) sont représentés dans le tableau n° 1:

- **Tableau 1:** Analyse chimique de diatomite (Source : Ait Gougam et Belghit, 2011).

MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
1.34	1.29	0.21	11.09	0.59	74.41	2.48	0.62

La structure alvéolaire de la diatomite et sa grande surface spécifique lui permettent de retenir une grande quantité d'eau, en la fixant dans les pores (Mellak et al, 2007), (de 2 jusqu'à 13% d'eau).

Elle a une porosité de plus de 72% ce qui lui permet de rester à flot sur la surface de l'eau (Cherrak et Hadjel, 2013).

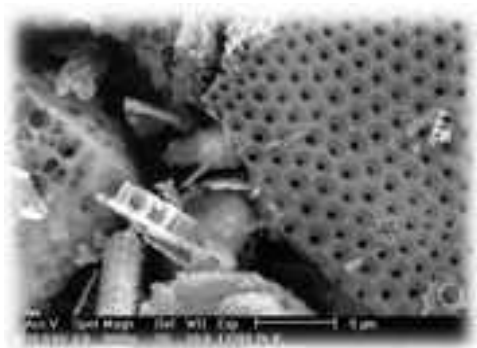


Figure. 3a : Aspect de la texture de diatomite. **Figure. 3b :** Aspect de la structure des pores.

Figure : Observation de la structure d'un échantillon de diatomite par microscopie électronique à balayage (MEB) de type Philips XL30 couplé à un système d'analyse d'images EDAX (Meradi et al, 2008).

La conductivité thermique de la diatomite, comprise entre 0.05 et 0.1 w/m.k est relativement faible (S. É. Ivanov and A. V. Belyakov, 2008).

La diatomite présente une densité apparente de 400 kg/m³ et une porosité de 80 (Meradi et al). Cependant, la vraie densité varie de 2 à 2,66 g/Cm³ (S. É. Ivanov and A. V. Belyakov, 2008).

La masse volumique est habituellement égale à 200 - 350 kg/ m³ pour la diatomite pure et atteint 600 kg/m³ pour la diatomite contaminée.

Ces propriétés font de ces matériaux, des matériaux chimiquement très actifs.

Chimiquement la diatomite est constituée essentiellement de dioxyde de silicium (SiO₂, nH₂O), elle est pratiquement inerte. C'est donc une silice hydratée (Hamdi, 1998).

1.2.4 Domaine d'application

La diatomite est un minéral d'origine naturelle bénéficiant de propriétés exceptionnelles : faible densité, inertie chimique, surface de contact élevée et grande porosité.

En raison de ses caractéristiques uniques, la diatomite est utilisée dans de nombreuses applications.

La diatomite se qualifie comme étant un matériau amical vis-à-vis de l'environnement, elle est d'un grand intérêt dans différents domaines et ses utilisations sont multiples :

- **Matériau d'isolation thermique :** Matériau amorphe (constitué principalement de silice amorphe), la diatomite présente un cœur poreux, ce qui contribue à diminuer la conductivité thermique augmentant ainsi ses facultés d'isolation thermique (Belghit et Ait gougam, 2011).

- **Agent de filtration et de clarification** : bénéficiant d'une taille et d'une forme de particules, d'une structure et d'une densité idéales, la diatomite est utilisée comme aide au procédé destiné à la filtration (Imerys, 2012). Aussi, grâce à leur pouvoir adsorbant, les diatomites sont employées dans l'industrie, dans la purification de solvants et la clarification de l'eau (Belghit et Ait gougam, 2011).
- **Supports de catalyseurs** : possédant une activité des sites actifs superficiels et une résistance thermique la diatomite est par conséquent employée comme support de catalyseurs dans des réactions qui se déroulent dans des conditions sévères en température et en pressions (Belghit et Ait gougam, 2011).
- **Renforcement** : ces produits sont souvent utilisés comme charge renforçant des polymères, dans la fabrication des matériaux composites, la peinture, les secteurs de l'agriculture, des vernis et du caoutchouc... (Belghit et Ait gougam, 2011).
- **Supports de chromatographie** : grâce à leur faible surface spécifique et leur grande ouverture des pores ainsi que la facilité de désactiver leur surface chimique les diatomites sont très utilisées en chromatographie en phase gazeuse (Belghit et Ait gougam, 2011).

Mis à part les domaines d'application cités ci-dessus, le champ d'utilisation de la diatomite est largement étendu. On pourra la citer en :

Pharmacie et industrie chimique : Ici, la diatomite constitue un agent de charge fonctionnel et une aide au procédé. Utilisée dans la filtration pour ses propriétés intrinsèques, elle intervient également comme charge fonctionnelle dans les produits cosmétiques, pharmaceutiques et chimiques. La diatomite est utilisée également comme substrat de raffinage du biodiesel. (Imerys, 2012).

Les principales caractéristiques qui rendent la diatomite attractive en industrie (porosité intrinsèque, son taux élevé de silice, sa faible densité et sa blancheur) permettent également d'exploiter cette roche comme: abrasif léger (ex : les dentifrices), absorbant puisque c'est un excellent moyen de retenue avec une grande capacité, accélérateur de la polymérisation d'hydrocarbures, etc.

1.3 Les composites à base de diatomite

1.3.1 Propriétés

Les propriétés d'un adsorbant pourraient se concevoir à la base de :

La surface spécifique, la distribution des tailles des grains, la distribution des tailles des pores, une haute capacité d'adsorption, une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations et un prix peu élevé.

1.3.2 Méthodes de préparation des composites

L'adsorbant le plus utilisé dans le monde est le charbon actif, mais vu son prix et le coût de sa régénération, d'importants investissements ont été déployés dans le but d'élaborer de nouvelles générations de matrices à base de matériaux naturels :

Diatomite

- Un mélange de diatomite et de charbon de bois sera en premier lieu introduit dans un four pour subir une pyrolyse dans un milieu inerte pour enfin subir un traitement chimique (Hadjar et Hamdi, Kessaissia, 2004).
- La diatomite et l'alcool fulfurique (FA) ont été mélangés dans un rapport solide / liquide de 1 g : 5 ml, puis agités pendant 1,5 h à température ambiante, ce mélange subira un traitement thermique à 700°C dans un four tubulaire, ce traitement sera suivi d'une attaque acide (acide fluorhydrique) (Liu et al, 2012).

Argile

- L'argile préalablement purifiée, ayant subi un échange cationique avec du NaCl (1N) forme un matériau composite par ajout de ciment, charbon et de polymères à différents pourcentages (Ait Hammoudi, 2005).
- Montmorillonite sodique forme un matériau composite par ajout de ciment, de charbon et différents pourcentage d'eau (Houari et al, 2007).

1.4 Colorants utilisés dans les textiles

1.4.1 Introduction

Les matières colorantes constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers.

En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Ainsi, un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. Il est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique (Benaïssa, 2012).

1.4.2 Classification des colorants utilisés dans les textiles

Les colorants peuvent être classés en fonction de leurs origines (Lemonnier et al, 2002) :

- Origine naturelle :
 - Végétale : safran, indigo, garance, cachou,...
 - Animale : cochenille, pourpre,...
 - Minérale : oxyde de fer, graphite,...
- Origine synthétique : Ils représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques.

Leurs classifications se basent sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent.

Nous distinguons essentiellement:

- 1- Les colorants acides qui adhèrent chimiquement à la fibre comme les polyamides.
- 2- Colorants acides qui adhèrent physiquement à la fibre (colorants directs).
- 3- Colorants à mordant, la fixation du colorant se fait en le complexant avec un intermédiaire d'oxyde de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr) qui sert de liant avec la fibre.
- 4- Colorants basiques, se sont des bases dont Les groupements peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres.
- 5- Les colorants métallifères, dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve simplifiée.

- 6- Les colorants de cuve, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore. Lorsque les fibres textiles sont imprégnées, l'euco-dérivé se ré-oxyde lentement à l'air ; Le colorant se régénéré, et devient insoluble,
- 7- Les colorants azoïques insolubles, appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution.

1.4.3 Pollution des eaux par les effluents des industries de textiles

Plusieurs industries utilisent des pigments pour colorer leurs produits, à titre d'exemple les effluents des usines de teinturerie et de textile. La présence de ces effluents dans l'eau, même à faibles concentrations est nuisible pour sa qualité.

L'eau devient ainsi un vecteur de pollution. Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de natures métallique (Cu, Zn, Co et Fe), présents à l'état de traces et qui sont essentiels pour les organismes vivants, ou, d'autres éléments (Hg, Pb ou Cr) qui causent des effets néfastes.

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques, surtout que ses produits sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme.

Un des colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain, on cite le bleu de méthylène qui peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée. Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside ainsi en des effets cancérogènes suite à leur ingestion répétée. Beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques.

Cependant, ces traitements se sont avérés soit insuffisants (limitation de leur capacité d'oxydation), soit trop onéreux (les polluants éliminés devraient subir encore d'autres traitements complémentaires comme l'incinération et/ou l'enfouissement) (Aliouche, 2007).

1.4.4 Procédés de traitements des effluents de l'industrie textile

Les colorants rejetés par les industries et les officines de nettoyage, sont peu ou pas biodégradables.

Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace. Ces colorants peuvent ainsi se retrouver dans les eaux usées ; mais leur présence, même à l'état de trace, est hautement visible et indésirable, bien qu'un certain nombre d'entre eux soient mutagène et cancérigène.

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer.

Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée

Le traitement des rejets des industries de textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types (Lamri, 2010):

1.4.4.1 Biologique

C'est la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes.

Dans ce cas, les procédés biologiques se partagent en deux catégories :

- Traitement aérobie (Présence d'oxygène) : les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone.
- Traitement anaérobie (Absence d'oxygène) : Procédé efficace pour le traitement des déchets très chargés en matières organiques.

Ainsi le traitement des rejets de l'eau en matières organiques toxiques et non biodégradables pose un important problème dans l'industrie chimique.

1.4.4.2 Chimique

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations et d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en prétraitement avant des procédés biologiques et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Parmi ces procédés, on nomme :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthode complexométrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

1.4.4.3 Physique

Cette technique assure une séparation solide-liquide des effluents, on distingue :

- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Osmose inverse, filtration ;
- Incinération ;
- Adsorption.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Les méthodes proposées pour en diminuer leurs effets, sont pour la plus part d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes (Benaïssa, 2012). Dans ce contexte, la sorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante.

1.5 Etude d'adsorption

L'étude de l'adsorption nécessite non seulement la prise en compte de plusieurs paramètres mais également la mise en évidence de la détermination de l'adsorbance des différents matériaux utilisés.

1.5.1 Calcul des quantités adsorbées

La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation (1) (El Bakouri, 2006) :

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

Avec :

- Q_a : La capacité d'adsorption (mg/g) ;
- C_0 : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/l) ;
- C_e : La concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l);
- V : le volume de la solution (l) et
- M : la masse de l'adsorbant (g).

1.5.2 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Les systèmes adsorbant/adsorbât se comportent chacun d'une manière différentes. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales (Barka, 2004):

S (Sigmoïde) : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement ;

L (Langmuir) : Elle présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement ;

H (Hautes affinités) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes ; Et

C (partition Constante) : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

La forme de chaque type d'isothermes est représentée dans la figure n°4.

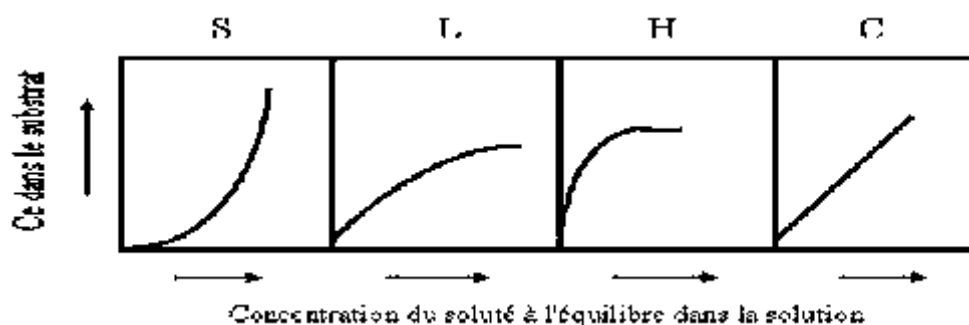


Figure. 4 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al (Lamri, 2010)

Cette classification tient compte de certaines hypothèses (Lamri, 2010):

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

1.5.3 Grandeurs thermodynamiques

Afin de déterminer l'affinité du mécanisme d'adsorption avec les paramètres thermodynamiques, à savoir, l'énergie libre (G^0), l'enthalpie (H^0) et l'entropie (S^0), on a évalué ces derniers en effectuant les expériences d'adsorption à trois températures (298°K, 308°K et 318°K).

Chacun de ces paramètres renseigne sur le comportement de l'adsorption vis-à-vis de l'adsorbât utilisé (Bleu de méthylène dans notre cas).

Ainsi :

- G^0 : Décrit la spontanéité de notre réaction, c'est à dire qu'un comportement spontané est obtenu lorsque l'énergie libre présente une valeur négative.
- H^0 : Décrit le type du processus d'adsorption ;
 - Processus exothermique : si $H^0 < 0$.
 - Processus endothermique : si $H^0 > 0$.
- S^0 : Décrit l'état du déséquilibre ou du désordre à l'interface solide/liquide.

Les équations caractéristiques (2), (3), (4) et (5) pour le calcul des différents paramètres d'adsorption sont représentées comme suit :

$$\boxed{G^0 = H^0 - T S^0} \dots\dots\dots (2)$$

Ou

$$\boxed{G = -RT \cdot \ln K} \dots\dots\dots (3)$$

$$\boxed{H^0 = -\text{Pente} \times R} \dots\dots\dots (4)$$

$$\boxed{S^0 = (H^0 - G^0) / T} \dots\dots\dots (5)$$

Où :

T : La température (°K) ;

R : La constante des gaz parfaits (R= 8.314J/mol.K);

K : La constante d'équilibre.

1.6 Modélisation des équilibres d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbant fixées et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température, donnée, entre la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant (Benaissa, 2012).

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques ont été proposés pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (Q_a) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e).

Il s'agit de relation non cinétique $Q_a = f(C_e)$, que l'on nomme isotherme.

Dans notre présente étude, afin d'étudier le pouvoir adsorbant de nos échantillons, on s'est intéressé à l'application de deux modèles théoriques pour la description de nos courbes : Modèle de Langmuir et de Freundlich.

1.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est utilisé pour décrire le phénomène de sorption observé (Belaib, 2006). Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces homogènes et est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante).

1.6.2 Modèle de Freundlich

C'est un modèle empirique utilisé pour décrire l'adsorption dans des systèmes aqueux ainsi que pour la description des systèmes hétérogènes.

Il tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites.

La synthèse des deux modèles sus mentionnés est représentée dans le tableau n°3.

Tableau n° 2 : Tableau de synthèse des modèles de Langmuir et Freundlich (Société anonyme de gestion des eaux de Paris., 2006).

Type d'isotherme	Equation	Description des termes
Langmuir	$C/x/m = 1/kb + c/b$	C : concentration à l'équilibre x/m : quantité adsorbée/masse d'adsorbant b : maximum d'adsorption K : Constante qui prend en compte l'énergie de liaison
Freundlich	$X/m = kC^n$	C : concentration à l'équilibre x/m : Quantité adsorbée/masse d'adsorbant K et n : Constante qui prend en compte l'énergie de liaison



CHAPITRE II

Matériels
&
Méthodes

2.1 Produits

2.1.1 Diatomite naturelle Algérienne

Le gisement de diatomite est situé à 5 Kms au Sud-est de Sig (ville de Mascara, Algérie).

Il est exploité par l'entreprise publique SPA DIATAL, filiale du groupe ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles avec 06 filiales).

L'extraction du minerai se fait manuellement et il est transporté vers l'usine de traitement, comprenant deux processus relatifs à deux produits différents: Diatomite de charge industrielle et de filtration. Les réserves géologiques sont estimées à 6 500 000 t z (www. Enof-mines.com).

La production de kieselguhr pour l'année en 2007, a atteint 1 902 tonnes en augmentation de +5.67%, par rapport à l'année 2006, cependant elle est à la baisse depuis l'année 2000 (Khelil, 2007).

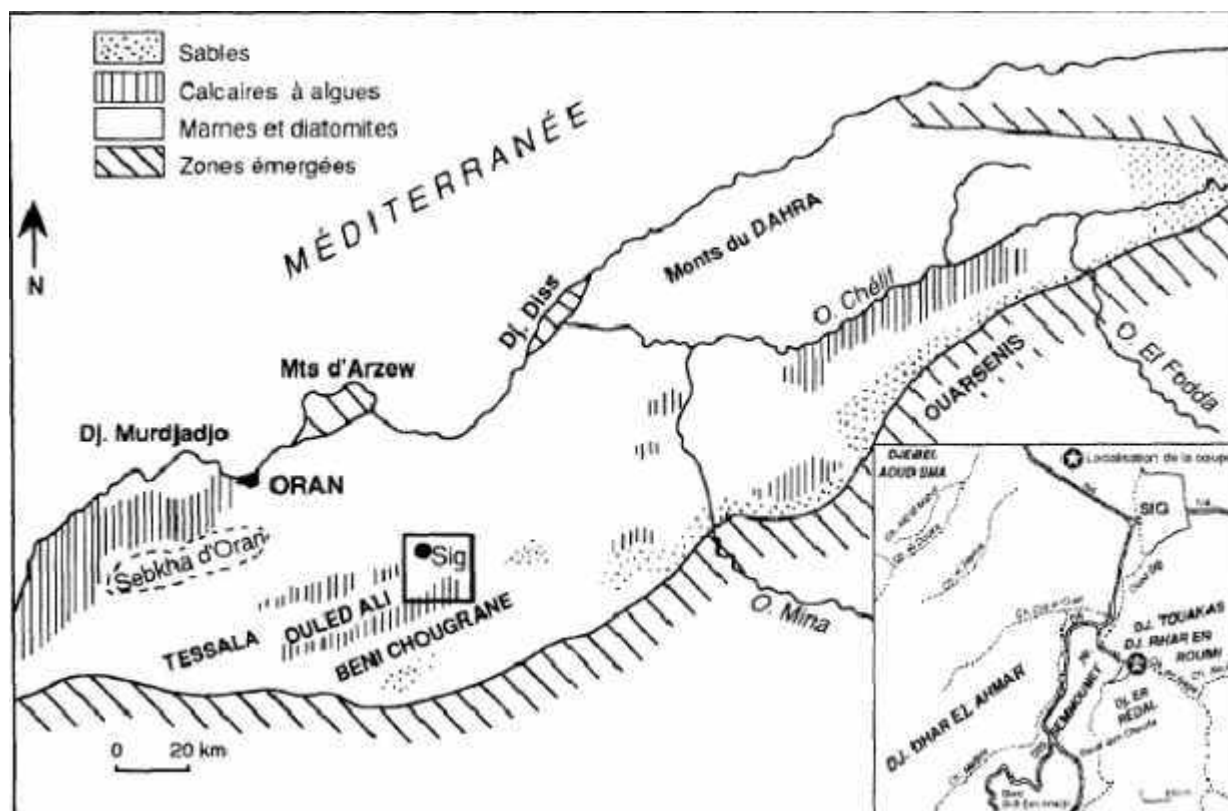


Figure. 5 : Localisation géographique de la couche de diatomites (Hamdi, 2010).

2.1.2 D(+) glucose

Le D (+) glucose ($C_6H_{11}O_6$) utilisé dans cette étude provient de Sigma-aldrich de masse molaire de 180,16 g/mol et d'une pureté dépassant les 99,5%, il se présente sous forme d'une poudre blanche, tout aussi stable en milieu acide qu'en milieu alcalin.

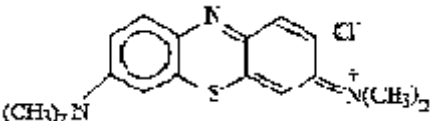
2.1.3 Bleu de méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃S)

Afin de tester la capacité d'adsorption de nos échantillons, notre choix s'est posé sur le colorant du bleu de méthylène (GX 12856) vu qu'il répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

Le tableau n°4 représente l'ensemble des propriétés de notre adsorbant :

Tableau 3 : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène (Boualla et al, 2012).

Caractéristique	Résultats
Structure	
Masse Molaire	319,86 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Élevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible
Pureté	85%

2.2 Préparation des adsorbants

Les adsorbants utilisés dans le cadre de notre étude sont obtenus par addition du D (+) glucose à la diatomite naturelle qui a préalablement été broyée et tamisée.

Après imprégnation à sec dans un mortier, le mélange est porté dans un four tubulaire à 850C° à une vitesse de chauffage contrôlée (5C°/min).

Après refroidissement, le mélange est traité chimiquement avec un acide chlorhydrique de concentration de 0.5N dans un ballon à reflux pendant 6h.

Ainsi, le matériau obtenu est abondamment rincé à l'eau bi-distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure.

Après séchage à 150C° dans l'étuve, l'échantillon est stocké dans un dessiccateur pour éviter toute contamination de sa surface. Cet échantillon est appelé diatomite modifiée DNS-tc.

Le protocole expérimental se résume dans la figure n°6.

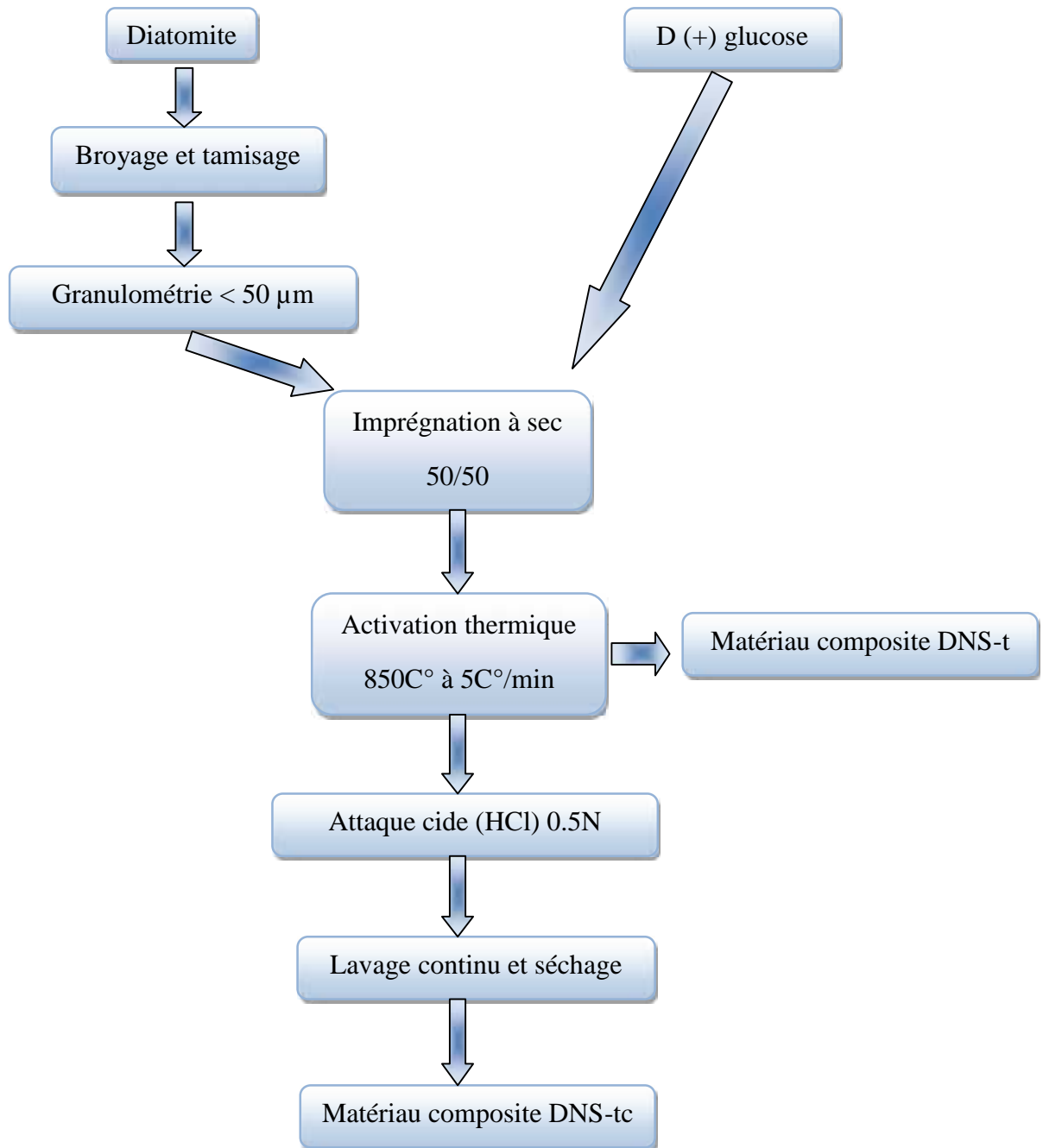


Figure. 6: Organigramme montrant les différentes étapes de préparation des composites DNS-tc.

2.3 Présentation des techniques de caractérisations des adsorbants

Ci-dessous on a une technique de caractérisations des adsorbants.

2.3.1 Microscopie à balayage électronique (MEB)

S'appliquant pratiquement sur tous les matériaux solides, cette méthode permet d'obtenir des images de surfaces à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus).

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de 1mm (particules) à une dizaine de cm de diamètre. Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs (Faerber, 2004).

2.4 Solutions et dosages

2.4.1 Préparation des solutions au bleu de méthylène

2.4.1.1 Solution mère

Pour la préparation de la solution du bleu de méthylène à 1g/l, on a procédé comme suit :

- Peser 1g de notre échantillon dans un bécher à l'aide d'une spatule après avoir taré la balance et mis le bécher à vide et tarer encore la balance (Voire figure.7);
- Transvaser le contenu du bécher dans une fiole et compléter jusqu'à 1l avec l'eau distillée (Voire figure. 8) ;
- Mettre la fiole contenant notre solution sous agitateur avec un barreau magnétique afin qu'elle soit bien mélangée.



Figure.7 : Balance de pesée.



Figure.8 : solution mère.

2.4.1.2 Solution fille

A partir de la solution mère (1g/l), on prélève 50ml à l'aide d'une pipette de 10ml qu'on verse dans une fiole d'un litre qu'on ajuste ensuite avec de l'eau distillée, on obtient ainsi une solution à 50mg/l.



Figure. 9 : Solution fille.

2.4.1.3 Solutions standards

A partir de la solution fille, on prépare 7 solutions étalon en utilisant des fioles de 100ml et une pipette de 10ml ainsi qu'une micropipette, à différentes concentrations à l'aide de l'équation suivante :

$C_1V_1 = C_2V_2$ et on cherche à chaque fois le volume V_1 à prélever. (Voire tableau 5)

Tableau 4 : Solutions étalon à différentes concentrations.

C solution étalon (mg/l)	50	40	30	20	10	5	2.5
V₁ (ml)	100	80	60	40	20	10	5



Figure. 10: Solutions étalon à différentes concentrations

2.4.1.4 Courbe d'étalonnage

Afin de tracer notre courbe, il aura fallu diluer à 1/10 nos solutions étalon et les faire passer dans l'UV pour évaluer leur absorbance et établir notre courbe $Abs = f(C)$.

2.4.1.5 Protocole expérimental d'adsorption en batch

Afin de tester les propriétés sorptionnelles des trois matériaux (DN, DNS-t et DNS-tc), nous avons procédé par la technique de «batch», en mettant en contact 0.1g d'adsorbant (préalablement pesés et mis à l'étuve pendant 24h à 105C°) avec 100 ml de solution à 50 mg/l par une agitation

continue dans un bain thermostaté (Memmert), pendant 24h, dans des flacons de 200 ml à températures définies.



Figure. 11 : Bain thermostaté muni d'un agitateur. **Figure. 12 :** Echantillons mis dans le batch.

2.4.2 Dosage par spectroscopie UV-visible

Dans cette méthode, un spectrophotomètre est employé pour déterminer la quantité de bleu de méthylène en passant par la détermination de l'absorbance.

La procédure d'essai pour la détermination de la concentration restante du bleu de méthylène est décrite comme suit:

- Une fois l'adsorption en solution terminée, on procède à la séparation du filtrat en utilisant un dispositif de filtration et une pompe à vide.
- La solution récupérée est ensuite diluée à $1/10$.
- Enfin, on passe à l'analyse de nos solutions diluées en les mettant dans des cuves et déterminer leur absorbance en les faisant passer au spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 662nm et permettre ainsi de tracer nos isothermes d'adsorption $Q_a = f(C_e)$.



Figure.13: Spectrophotomètre UV.

2.5 Etude d'adsorption

2.5.1 Calcul des quantités adsorbées

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant.

2.5.2 Isotherme d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Cette dernière est une courbe qui représente la relation entre la quantité de polluants adsorbés par unité de masse d'adsorbant et la concentration de polluant en solution.

Il consiste à mettre en contact pendant le temps d'équilibre dans différents flacons, des concentrations croissantes de la solution du bleu de méthylène dans un volume constant et avec une masse constante de matériau.

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été réalisés dans des flacons contenant 100ml de solution avec des concentrations qui sont respectivement 5, 10, 30, 40, 50 mg/l avec une masse de 100mg de matériau. Les expériences d'adsorption du bleu de méthylène ont été effectuées en régime statique dans un bain thermostaté (25C°, 35C° et 45C°) avec une vitesse d'agitation de 160 tours/minute.



CHAPITRE III

Résultats

&

Discussions

3.1 Introduction

L'étude de la capacité d'adsorption de la diatomite naturelle et ses composites nous a mené à suivre plusieurs étapes afin d'arriver à la valorisation de notre matériau.

Les composites dont on parle sont issus de traitements (thermique puis chimique) effectués sur la diatomite naturelle qui est notre adsorbant de référence.

Après traitements, les résultats de la caractérisation de nos matériaux par la technique basée sur l'observation sous microscope à balayage électronique qui est un appareil à grande commodité d'utilisation, pouvant fournir précisément des informations sur la morphologie ont été rapportés ci-dessous.

3.2 Caractérisations par Microscope à Balayage électronique (MEB) (Khelifa, 2013).

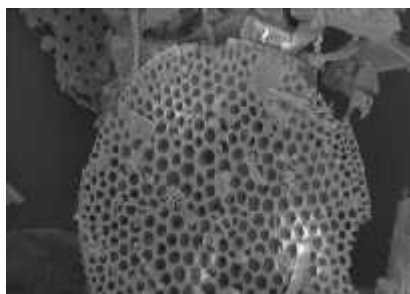


Figure. 14a: DN

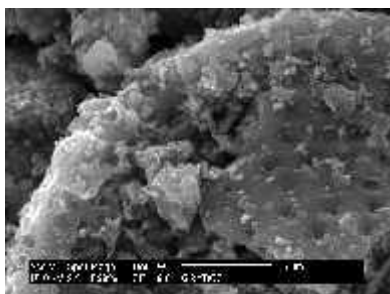


Figure. 14b : DNS-t

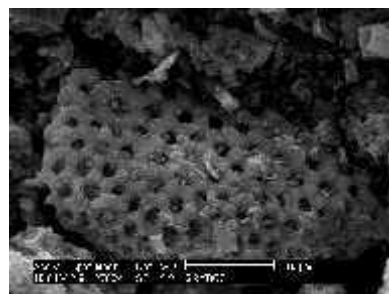


Figure. 14c : DNS-tc

Les images MEB révèlent que la diatomite naturelle (Figure n°14a) est extrêmement poreuse.

Le traitement thermique et la présence du D(+) Glucose (Figure n°14b) montre que ce composite (DNS-t) est caractérisé par des pores moins larges et la formation d'une couche de carbone à sa surface. La figure n°14c révèle que le traitement chimique de ce dernier composite ratisse la surface du matériau (DNS-tc) l'appauvrissant ainsi du taux de carbone.

3.3 Adsorption du bleu de méthylène

3.3.1 Isothermes d'adsorption

L'étude de la capacité d'adsorption (Q_a) du bleu de méthylène (adsorbat) sur nos trois adsorbants (DN, DNS-t et DNS-tc) en fonction de la concentration restante à l'équilibre (C_e) et à température fixe d'adsorption est appelée isotherme d'adsorption.

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption relient pour une température donnée le nombre de molécules d'un composé situé dans la région de l'interface, en fonction d'une grandeur caractéristique de leur population dans la phase en regard de l'interface.

L'étude de l'adsorption nécessite la prise en compte de plusieurs facteurs, cependant dans le cadre de notre étude, on s'est consacré à l'étude de l'influence de la température.

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K sont représentées dans la figure suivante :

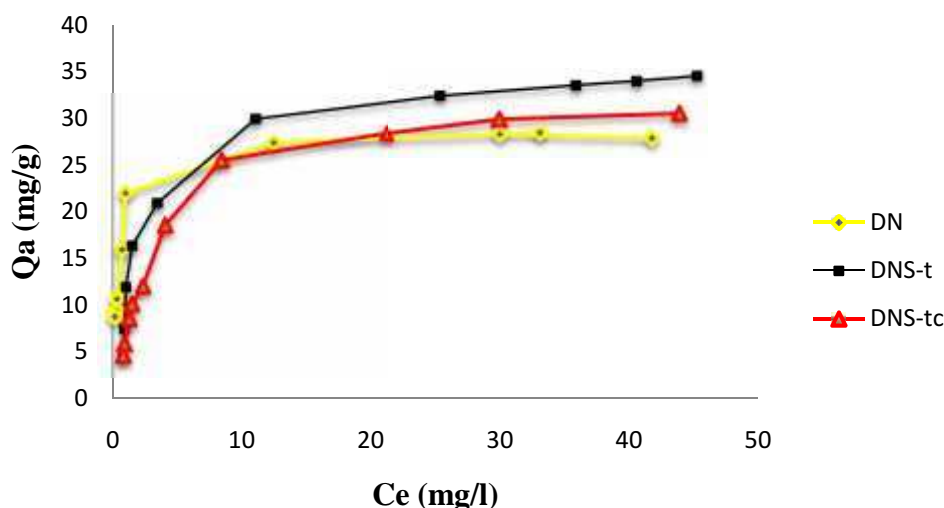


Figure. 15 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K.

D'après les résultats obtenus à partir des Isothermes d'adsorption, on constate que le bleu de méthylène en solution se comporte de la même manière sur la surface des différents adsorbants. Cette figure révèle que la capacité d'adsorption du DNS-t>DNS-tc>DN. Cette isotherme est caractérisée par une forte adsorption aux faibles concentrations suivi d'un pallier de saturation aux fortes concentrations. Ce pallié correspond à la formation de la monocouche.

- **Linéarisation des isothermes d'adsorption :**

Afin de tester la capacité d'adsorption de nos matériaux et essayer de les valoriser en prouvant leur efficacité dans différents domaines d'application notamment l'industrie, il est nécessaire de disposer de la capacité ultime d'adsorption. La représentation des isothermes peut s'appuyer sur des modèles à deux constantes décrits précédemment dans la partie théorique.

La linéarisation des isothermes d'adsorption du BM selon le modèle de Langmuir et Freundlich (tableau n°5) est décrite sur les figures n° 16 et 17. Les résultats des constantes de langmuir et de Freundlich à 298°K sont donnés dans les tableaux 6 et 7, et dans le tableau 8 pour les autres températures.

Tableau 5 : Modèles utilisés dans la représentation des isothermes (Li et al, 2010).

Isotherme	Equation caractéristique	Forme linéaire	Tracé
Langmuir	$Q_e = \frac{(Q_{max} \cdot k_L C_e)}{1 + k_L C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{k_L Q_{max}} \frac{1}{C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = f \frac{1}{C_e}$
Freundlich	$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln Q_e = f(\ln C_e)$

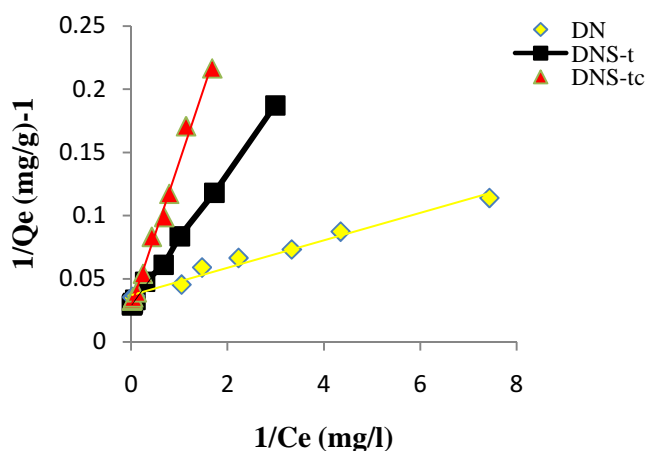


Figure. 16 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K.

Tableau 6 : Tableau des constantes de Langmuir.

Constantes	DN	DNS-t	DNS-tc
R^2	0.982	0.998	0.992
Q_{max}	27.027	35.714	35.714
K	0.010	0.053	0.110

A la lumière de ces résultats, on constate que le modèle de Langmuir est représentatif de l'adsorption du bleu de méthylène sur nos adsorbants avec $R^2 = 99.8\%$.

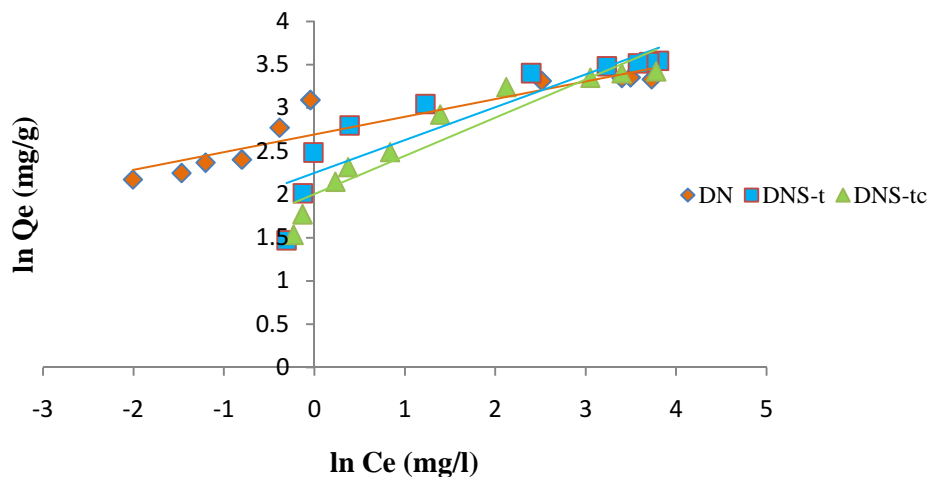


Figure. 17 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 298°K.

Tableau 7 : Tableau des constantes de Freundlich.

Constantes	DN	DNS-t	DNS-tc
R^2	0.877	0.811	0.897
$1/n$	0.204	0.380	0.442
K_f	14.746415	9.44986069	7.403849

Les tableaux 6 et 7 présentent les valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich explorées à partir des équations de ces deux modèles.

En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles et en se basant sur les valeurs des coefficients R^2 , il apparaît que celui de Langmuir (Fig16) exprime mieux le type d'adsorption.

Ainsi, les molécules du colorant pourront être adsorbées en monocouche sans qu'il y ait d'interaction (colorant- colorant). Reste à voir si cette hypothèse est confirmée par les résultats de thermodynamique en l'occurrence, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption.

3.3.2 Effet de la température

La température comme paramètre thermodynamique est très important dans l'étude de l'adsorption. En effet ce paramètre influe sur les interactions moléculaires qui se produisent dans la phase liquide ou gazeuse sur la surface du solide. Les courbes des figures 18, 19 et 20 traduisent l'effet de la température sur les quantités adsorbées du bleu de méthylène à différentes concentrations.

Dans le cadre de notre étude, on voit très bien que la variation de la température du milieu réactionnel influe sur l'adsorption de notre polluant (Bleu de méthylène). En effet, quand la température augmente, l'adsorption devient plus favorable.

En comparant les courbes ci-dessous on constate que la capacité d'adsorption de nos trois matériaux est proportionnelle avec la température.

Ainsi, cette augmentation du pouvoir adsorbant de nos matériaux est constatée avec l'augmentation de la température respectivement pour DNS-t, DNS-tc et la DN.

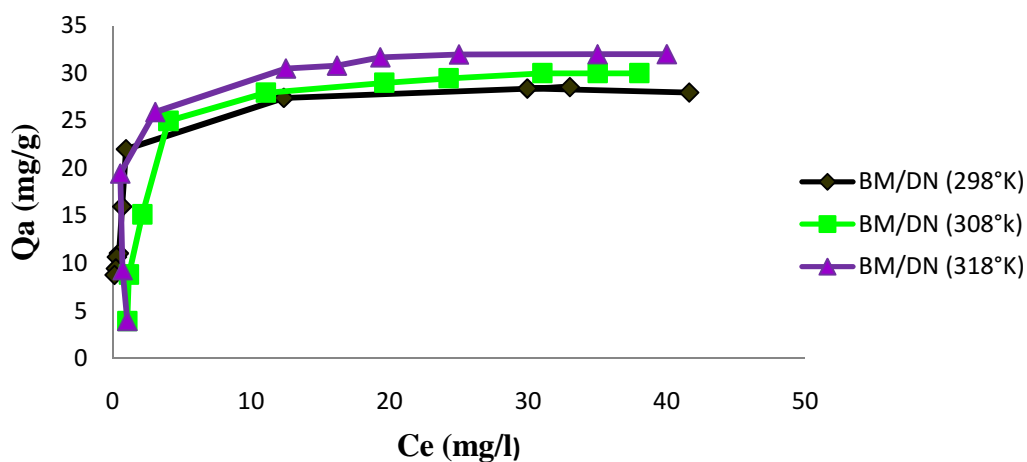


Figure. 18: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la DN.

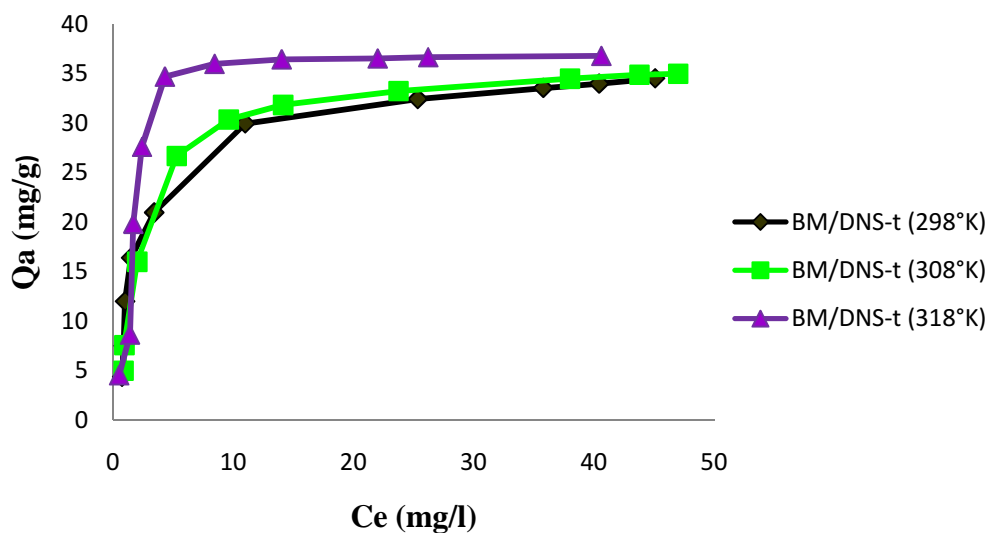


Figure. 19: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la DNS-t.

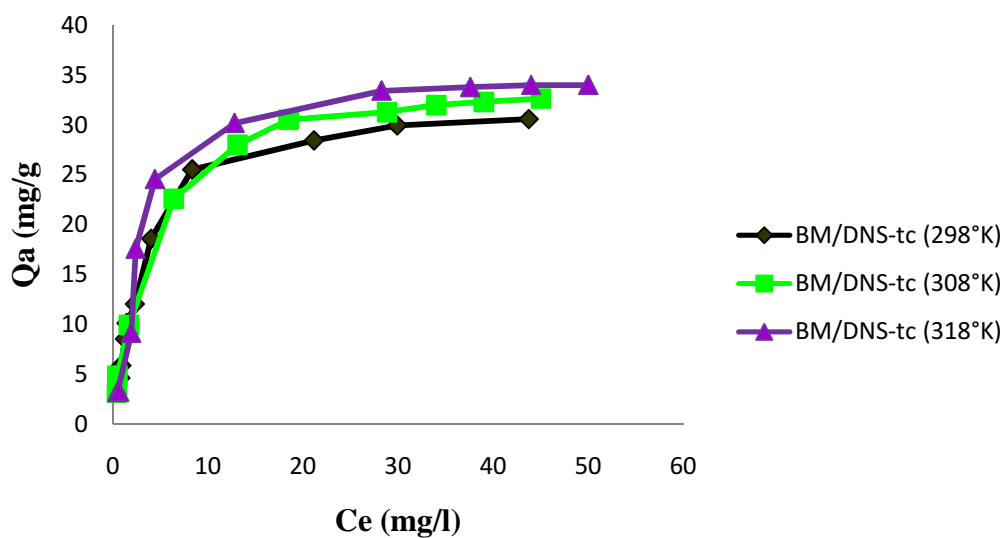


Figure. 20: Influence de la température sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur la DNS-tc.

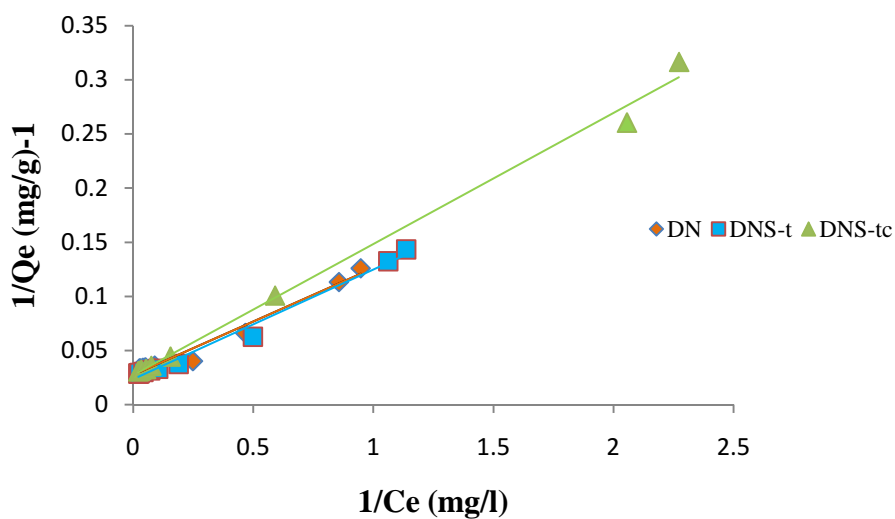


Figure. 21 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 308°K.

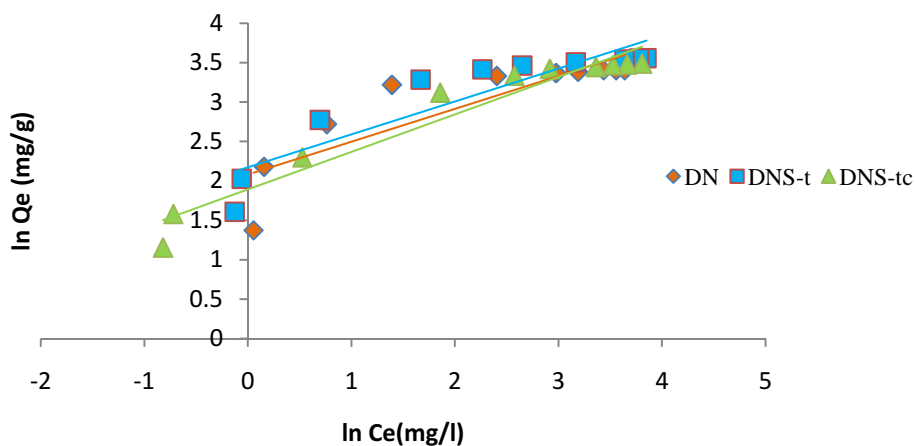


Figure. 22 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 308°K.

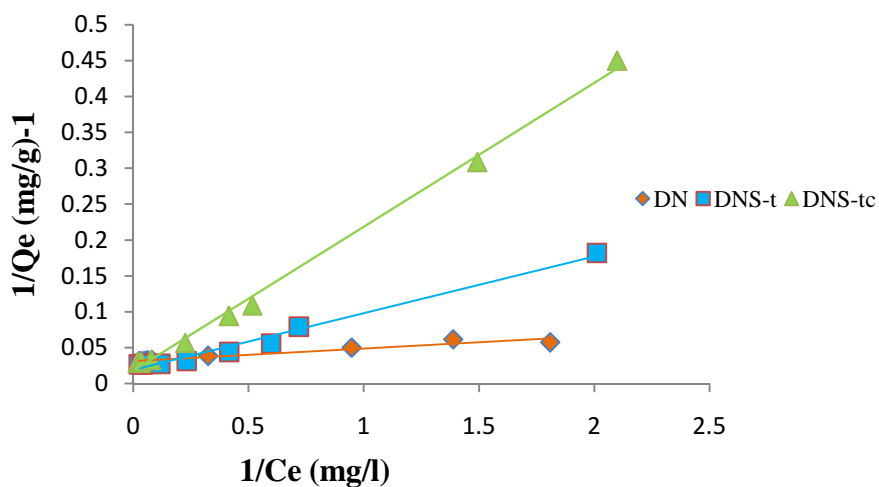


Figure. 23: Linéarisation de l'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 318°K.

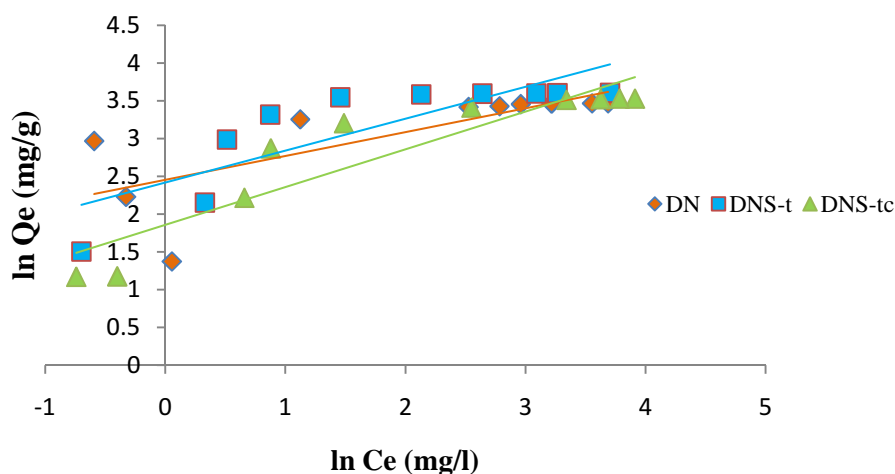


Figure. 24: Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du bleu de méthylène sur la DN, DNS-t et DNS-tc à 318°K.

Tableau 8 : Paramètres du modèle d'isothermes d'adsorption.

		DN			DNS-t			DNS-tc		
		298°K	308	318	298°K	308	318	298°K	308	318
Langmuir	R ²	0.982	0.976	0.942	0.998	0.988	0.984	0.992	0.995	0.996
	Q _{max}	27.027027	37.037037	32.2580645	35.7142857	43.4782609	52.6315789	35.7142857	37.037037	55.5555556
	K	0.01053344	0.01473544	0.02083127	0.05330634	0.06792168	0.07780108	0.11058177	0.14926978	0.19013898

3.3.3 Etude Thermodynamique

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

A partir de la constante de distribution d'adsorption qui peut être calculée par l'équation

(1) tous les autres paramètres thermodynamique : Les variations de l'énergie libre Gibbs (G^0), l'enthalpie (H^0), et L'entropie (S^0) sont obtenues par les équations (2) et (4) (Bouberka *et al.* 2005).

$$K_d = Q_e/C_e \dots\dots\dots (6)$$

$$\ln G^0 = -RT \ln K_d \dots\dots\dots (7)$$

$$G^0 = H^0 - T S^0 \dots\dots\dots (8)$$

Des équations (7) et (8) on peut écrire:

$$\ln K_d = [S^0/R] - [H^0/R] * 1/T \dots\dots\dots(9)$$

Où

K_d : constante de distribution;

R : constante des gaz parfaits [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$];

T : température absolue [K].

Le tableau (n°9) donne les valeurs de l'enthalpie libre standard, l'enthalpie standard et l'entropie standard, extrapolées à partir de la droite $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ (figure n°25).

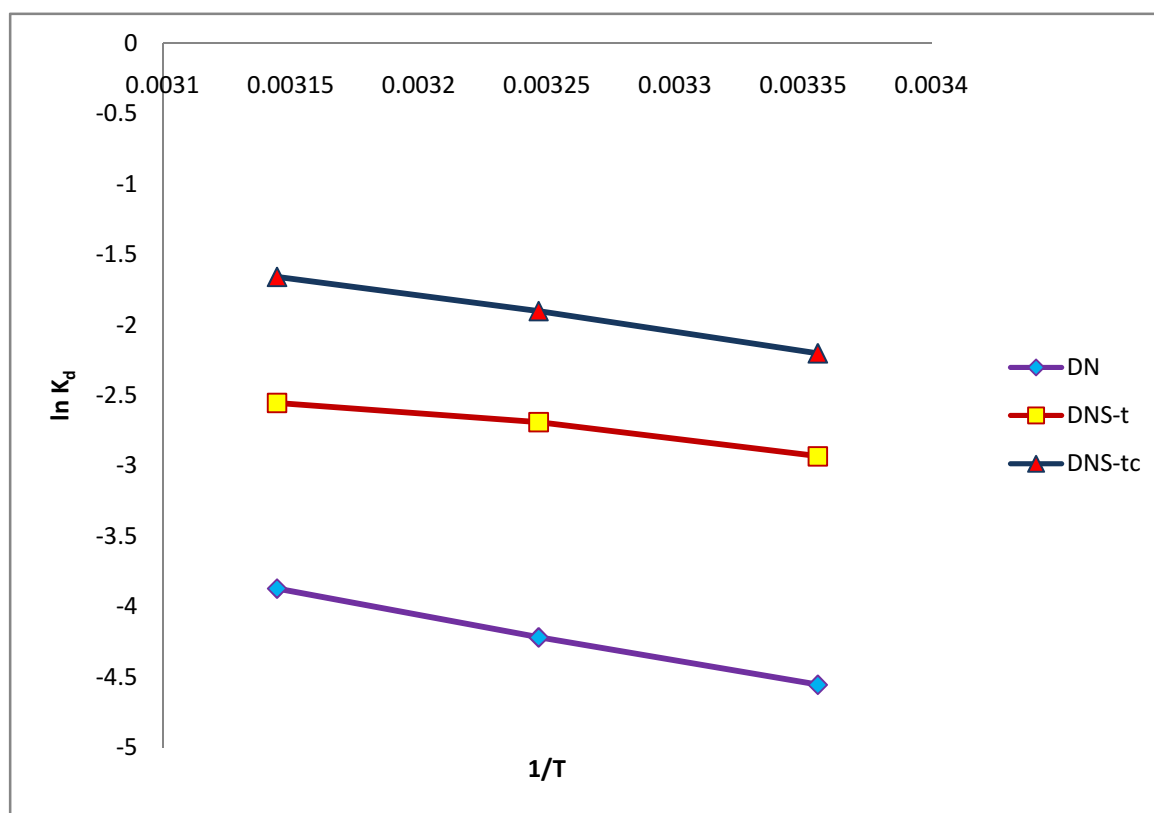


Figure. 25 : Diagramme de $\ln k$ en fonction de $1/T$ pour les trois adsorbants.

Tableau n°9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

Matériau	Ln K _d	1/T	R ²	H ⁰ (Kj / mol)	S ⁰ (Kj / mol.K)	G ⁰ (Kj / mol)
DN	-4.5532	0.003355	0.999	-26.84	+52.19	-42.34
	-4.2175	0.003246				-42.92
	-3.8713	0.003144				-43.45
DNS-t	-2.9317	0.003355	0.979	-14.94	+26.25	-22.76
	-2.6894	0.003246				-23.025
	-2.5536	0.003144				-23.28
DNS-tc	-2.202	0.003355	0.998	-21022	+52.561	-36.88
	-1.902	0.003246				-37.24
	-1.66	0.003144				-37.92

La valeur de S^0 obtenue est positive, Ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, les ions du colorant près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné. Comme résultat, la distribution de l'énergie de rotation et de translation entre certaines molécules doit augmenter avec l'augmentation de l'adsorption en donnant une valeur positive de S et l'aspect aléatoire augmentera à l'interface solide-solution durant le processus de l'adsorption. L'adsorption ainsi est probablement spontanée (Mehmet Emin Argun et al .2007) .En effet les valeurs négatives de G^0 et H^0 indiquent que les réactions sont spontanées, et exothermiques. Les valeurs faibles de l'enthalpie standard indiquent de manière claire qu'il s'agit d'une physisorption (En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (<40kJ/mol)).

Conclusion

Conclusion

Cette présente étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation d'un matériau naturel de type silicate qui est la diatomite dont les gisements se situent dans la région de Sig à l'ouest de l'Algérie vis-à-vis de l'élimination des polluants industriels, nommant en ce qui nous concerne les colorants utilisés dans les industries de textiles et plus spécifiquement le bleu de méthylène sur lequel s'est portée notre évaluation.

Des essais d'adsorption sur des échantillons contenant comme adsorbat le bleu de méthylène ont été effectués dans le cadre de l'évaluation du taux de l'adsorption en relation avec le paramètre température.

Afin de valoriser cette adsorption du bleu de méthylène, notre matériau qui est la diatomite naturelle a subi des traitements thermique puis chimique. Le traitement de la diatomite naturelle (DN) et sa caractérisation par la technique du MEB nous a permis de constater le dépôt irréversible d'une couche de carbone.

Ainsi on a obtenu les trois matériaux sur lesquels s'est basée notre optimisation de leur taux d'adsorption à savoir DN, DNS-t et DNS-tc par la technique d'adsorption en batch.

Les résultats obtenus à partir de notre valorisation de nos trois matériaux nous ont permis de tirer les constatations suivantes :

- L'étude des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur nos trois adsorbants (DN, DNS-t et DNS-tc) et leur interprétation nous ont permis de constater l'augmentation et la valorisation du taux d'adsorption de la diatomite à l'égard du bleu de méthylène en augmentant sa réactivité superficielle grâce au dépôt du carbone.
- La modélisation de nos isothermes d'adsorption selon deux modèles (Langmuir et Freundlich) nous indique que l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois adsorbants est régit par le modèle de Langmuir. Ainsi, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène augmente suivant cet ordre : $DN > DNS-tc > DNS-t$.
- La comparaison du taux de l'adsorption du bleu de méthylène sur les trois adsorbants montre un aspect compétitif des composite à taux de recouvrement élevé en carbone par rapport à notre adsorbant de référence qui est la diatomite naturelle.
- L'augmentation de l'adsorption induit une augmentation de la distribution de l'énergie de rotation et de translation entre certaines molécules ce qui nous donne une valeur positive de S et l'aspect aléatoire augmentera à l'interface solide-solution durant le processus de l'adsorption ce qui nous amène à une adsorption spontanée. Aussi les valeurs négatives de G^0 et H^0 indiquent que les réactions sont spontanées, et

Conclusion

exothermiques. Les faibles valeurs de l'enthalpie standard indiquent la présence d'une physisorption.

A partir de notre étude, on peut constater que les résultats obtenus nous permettent de se référer à cette technique de dépollution afin d'éliminer ou du moins minimiser les impacts de pollution et permettre ainsi de traiter les eaux colorées issues des industries textiles en utilisant le couple Diatomite / Carbone.

*Références
bibliographiques*

Bibliographie

- Ait Gougam L et Belghit T.H, 2011 : Décoloration d'une eau par adsorption sur des matériaux à base de diatomite et de charbon. Thèse de master, p67.
- Ait Hammoudi S, 2005. Préparation de géo-matériaux de confinement à partir de produits organiques allumino-silicatés et carbonés. Application à la rétention de polluants organiques, thèse de magistère.
- Aliouche S, 2007. Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, thèse en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie. Pages 118.
- Al-Qodaha Z., Lafib W.K., Al-Anberb Z., Al-Shannagb M., Harahshehc A., 2007. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 217, 212–224.
- Argun M-E, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 77–85].
- Barka N, 2004. Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'études supérieures approfondies. Pages 31.
- Belaib F, 2006. Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels. Thèse en vue de l'obtention du doctorat en science et génie des procédés.
- Benaissa A., 2012. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en Chimie, Pages 62.
- Berland J-M et Juery C, 2002. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Document technique FNDAE N°14. Pages 71.
- Boualla N, Saad Fateh H; Hadjhassan B, Derrich Z et Benziane A., 2012. Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *ScienceLib Editions Mersenne: Volume 4, N ° 120305; ISSN 2111-4706, Pages 12.*
- Boubarka Z, Kacha S, Kameche M, Elmaleh S et Derriche. Z (2005). Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, B119, 117-124.

Bibliographie

- Boukaraa Djellal Saiah F, Su B.-L et Bettaha N, 2010. Les journées internationales sur les matériaux poreux. Elimination de colorants azoïque en solutions aqueuses par des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et des matrices méso-poreuses organosilicées modifiées (PMO), 39-40.
- Cherrak R et Hadjel M, 2013. Dégradation photo-catalytique des polluants organiques recalcitrant par un matériau mixte à base de TiO_2 -Diatomite.
- olaka F, Atarb N et A Olgunb, 2009. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. Chemical Engineering Journal 150 (2009) 122–130.
- Dalanzy L, 2004. Technologies propres et eau dans l'industrie, Eds Arist Bourgogne. Pages 21.
- Desjardins R, 1997. Le traitement des eaux, deuxième édition revue et enrichie. Pages 304.
- Direction générale des mines, 2009. Bilan des activités minières, année -2008-. Eds 2009, Pages 130.
- Dusan L, Mitchell J- G., and Nicolas H. Voelcker Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials Adv. Mater. 2009, 21, 2947–2958.
- El Bakouri H, 2006. Développement de nouvelles techniques de détermination de pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N) ; Thèse de doctorat en science et technique. Pages 200.
- Faerber J, 2004. Institut Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS). Microscopie électronique à balayage-Microanalyse X par sonde électronique, Pages 53.
- Liu D et al. "Facile preparation of hierarchically porous carbon using diatomite as both template and catalyst and methylene blue adsorption of carbon products" Journal of Colloid and Interface Science 388 (2012) 176–184.
- Hadjar H, 2012. Synthèse et caractérisation de matériaux composites silice-carbone. Application à l'adsorption de polluants organiques et minéraux. Thèse de doctorat.
- Hadjar H et Hamdi B, Z.Kessaissia Adsorption of heavy metals ions on composit materials prepared by modification of naturel silica desalination 167 (2004) 165-174].

Bibliographie

- Hamdi B, 1998. Etude physicochimique des diatomites algériennes. Thèse de doctorat d'état en science. USTHB.
- Hamdi B, 2010. Study of the possibility to use of diatomaceous earth in the thermal insulation. Pages 6.
- Harrat N, 2013. Elimination de la matière organique naturelle dans une filière conventionnelle de potabilisation d'eaux de surface, thèse de doctorat en sciences. Pages 133.
- Houari.M, Hamdi.B et Bouras.O, J. Brendleal, J.C. Bollinger et M. Baudu. Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial modified montmorillonite; *Journal of Hazardous Materials* Volume 147, Issue 3, 25 August 2007, Pages 738–745].
- Imerys, Document de Référence incluant le rapport financier annuel 2012, Page 292.
- Ivanov S. É. and Belyakov A.V; *Raw Materials; Glass and Ceramics*, Vol. 65, Nos. 1 – 2, 2008.
- Khelil C, 2007. Bilan des activités minières; Ministère de l'énergie et des mines. Eds Baosem 2008. Pages 94.
- Lamri N, 2010. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, thèse de magister en chimie. Pages 107.
- Lemonnier M, Viguiet, M. «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7^e, 2002, 104-105.
- Li Q, Yue Q-Y, Su Y, Gao B-Y, Sun H-J, 2010. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 489–497.
- Mansour B., Bessedik M., Saint Martin J.-P. & Belkebir L. 2008. — Signification paléo-écologique des assemblages de diatomées du Messinien du Dahra sud-occidental (bassin du Chéelif, Algérie nord-occidentale). *Geodiversitas* 30 (1) : 117-139.
- Martinovic S., Vlahovic M., Boljanac T.and Pavlovic L., 2006. Preparation of filter aids based on diatomites. *International Journal of Mineral Processing*, 80, 255 – 260.

Bibliographie

- Mellak A, Khodja-Saber M, Bouziani T. Mellak D, 2007. Influence de la terre diatomée et du NaCl sur les propriétés rhéologiques et physico mécaniques des ciments pétroliers, P 6.
- Sahraoui H.; Abouarnassade S.; ELKamel K.; Nadiri A.; Yacoubi A., 2003. Étude de l'activité catalytique d'une diatomite naturelle marocaine dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Annales de chimie, vol. 28, no4, pp. 91-105.
- Société anonyme de gestion des eaux de Paris., 2006. Traitement de potabilisation des eaux de surface. Adsorption sur charbon actif, Pages 72.
- Vasconcelos P.V., Labrincha J.A., Ferreira J.M.F., 2000. Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques. Journal of the European Ceramic Society, 20, 201 - 207.