

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Etude de l'adsorption de colorants par la
diatomite Algérienne**

Ahlem Djemai

Sous la direction de : Yamina TCHOULAK-DAHOUN
Ammar SELATNIA

Présenté et soutenu publiquement le (29/06/2022)

Composition du jury

Présidente	Mme O. REBAS	MCA	ENP
Examineurs	Mr R. BOUARAB	Pr	ENP
	Mme S. TOUAZI	MCA	ENP
Promoteurs	Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN	MAA	ENP
	Mr A. SELATNIA	Pr	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie Chimique

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Etude de l'adsorption de colorants par la
diatomite Algérienne**

Ahlem Djemai

Sous la direction de : Yamina TCHOULAK-DAHOUN
Ammar SELATNIA

Présenté et soutenu publiquement le (29/06/2022)

Composition du jury

Présidente	Mme O. REBAS	MCA	ENP
Examineurs	Mr R. BOUARAB	Pr	ENP
	Mme S. TOUAZI	MCA	ENP
Promoteurs	Mme Y. TCHOULAK-DAHOUN	MAA	ENP
	Mr A. SELATNIA	Pr	ENP

Dédicaces

Je dédie ce projet de fin d'étude :

A ma chère mère et à mon père, qui ne m'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères, Aboubaker et Mohamed,

A ma sœur, Khadidja,

A mes chers grands-parents,

A ma sœur d'amour Dounya, ma meilleure amie,

A mes amis Ramzi, Aymen, Wafa, vous avez rendu ma vie tellement meilleure grâce à votre amitié,

A tous ceux que j'aime.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon Dieu, le tout puissant, pour toutes les grâces, dont il me comble sans cesse, et qui m'éclairent, comme la lumière du soleil, par elles il me montre le chemin sur.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé au sein du département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de Mme Y.Tchoulak-Dahoun et Mr A. Selatnia.

Je remercie mes encadrants : Mme Y. Tchoulak-Dahoun et Pr A. Selatnia pour la confiance qu'ils m'ont accordée, pour leur permanente disponibilité, pour leurs conseils, leurs orientations et pédagogie. C'était un immense privilège de travailler avec eux et grâce à eux j'ai pu faire mes premiers pas dans le monde de la recherche. Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de sincère gratitude.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury. Dre O.Rebas pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury, Pr R. Bouarab et Dre S. Touazi pour avoir accepté de consacrer de leur temps pour juger ce travail.

Nous tenons à remercier très chaleureusement Mr M.Boubakeur, chef de Département de MRIE à l'ENP, ainsi que l'adjoint technique du laboratoire Mr R.Bourdjou.

Nous remercions aussi notre ingénieure du département Génie Chimique Mme R.Benghoulis et notre secrétaire Mme F.Benaïcha pour toutes les facilitations qu'elles m'ont accordées.

Un grand merci à mes parents, source d'inspiration qui m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions possibles.

Mes sincères remerciements vont à tous mes camarades qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon projet de fin d'études.

ملخص : دراسة امتزاز الأصباغ بالدياتوميت الجزائري

يعد الامتزاز أحد الأساليب العديدة التي تم استخدامها بنجاح لإزالة الصبغة. الدياتوميت ، مادة خاملة كيميائياً ذات أهمية كبيرة بسبب هذه الخصائص (مسامية عالية جداً وقوة امتصاص عالية). تمت دراسة امتزاز اثنين من أصباغ النسيج الأساسية الأزرق الأساسي ٤١ ، الأحمر الأساسي ٤٦ ، على الدياتوميت الخام لأنظمة المذاب البسيط والثنائي. تم إجراء الاختبارات على دفعات. تمت دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للدياتوميت مثل حجم الجسيمات ، السطح المحدد ، تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء والفحص المجهر الإلكتروني ، حيود الأشعة السينية . يتم وصف الخواص الحركية بشكل مثالي من خلال نموذج الترتيب الزائف الأول للصبغة الأزرق الأساسي ٤١ ونموذج الترتيب الثاني الزائف للصبغة الأحمر الأساسي ٤٦ . تظهر نمذجة النتائج أن نموذج لونغمير هو الأنسب لوصف متساوي الامتزاز . في دراسة الامتزاز المتزامن لاثنتين من الأصباغ مع بعض ، أظهرت النتائج أن صبغة الأحمر الأساسي ٤٦ تمتص بسهولة أكبر من صبغة الأزرق الأساسي ٤١ .

الكلمات المفتاحية: الامتزاز, صبغة الأحمر الأساسي ٤٦ , صبغة الأزرق الأساسي ٤١ , الدياتوميت

Abstract: Study of the adsorption of dyes by Algerian diatomite

Adsorption is one of many techniques that have been used successfully for dye removal. Diatomite, a chemically inert material which is of great interest due to these properties (very high porosity and high adsorption power). The adsorption study of two textile dyes basic blue 41 (BB41), basic red 46 (BR46), on raw diatomite was investigated for simple and binary solute systems. The tests were performed in batch mode. The physico-chemical characteristics of the diatomite such as particle size, pH_{ZPC} , specific surface area, Fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) have been studied. The kinetics is perfectly described by the pseudo-first order model for dye BB41 and by the pseudo-second order model for dye BR46. Modeling results show that the Langmuir model is best suited to describe the adsorption isotherm. In the study of the simultaneous adsorption of two dyes, the results show that the dye BR46 adsorbs more easily than the dye BB41.

Keywords: Adsorption, raw diatomite, dye BB41, dye BR46.

Résumé : Étude de l'adsorption de colorants par la diatomite Algérienne

L'adsorption est l'une des nombreuses techniques qui ont été utilisées avec succès pour l'élimination des colorants. La diatomite, un matériau chimiquement inerte qui présente un grand intérêt lié à ces propriétés (une très grande porosité et un pouvoir d'adsorption important). L'adsorption de deux colorants textiles bleu basique 41 (BB41), rouge basique 46 (BR46), sur la diatomite brute a été étudiée pour des systèmes de solutés simples et binaires. Les essais ont été réalisés en mode batch. Les caractéristiques physico-chimiques de la diatomite telles que la granulométrie, le pH_{ZPC} , la surface spécifique, l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) ont été étudiées. La cinétique est parfaitement décrite par le modèle de pseudo-premier ordre pour le colorant BB41 et par le modèle de pseudo-second ordre pour le colorant BR46. La modélisation des résultats montre que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption. Dans l'étude de l'adsorption simultanée de deux colorants, les résultats montrent que le colorant BR46 s'adsorbe plus facilement que le colorant BB41.

Mots clés : Adsorption, diatomite brute, colorant BB41, colorant BR46.

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles

Liste des abréviations

Introduction générale.....	15
Partie 01 : Synthèse bibliographique.....	18
Chapitre 01 : Généralités sur les colorants	19
1.1. Introduction.....	20
1.2. Définition	20
1.3. Classification des colorants	22
1.3.1. Classification technologique.....	22
1.3.2. Classification technique.....	23
1.3.3. Classification chimique.....	24
1.3.4. Classification tinctoriale	28
1.4. Toxicité des colorants	29
1.5. Impact des colorants sur l'environnement.....	30
1.6. Procédés de traitement des colorants	31
1.6.1. Méthodes physiques	31
1.6.2. Méthodes chimiques.....	32
1.6.3. Méthodes biologiques.....	33
Chapitre 02 : Généralités sur l'adsorption	35
2.1. Définition	36
2.2. Adsorbant	37
2.2.1. Caractéristiques de l'adsorbant.....	37
2.2.2. Structure de l'adsorbant : Micropores, mésopores et macropores.....	38
2.2.3. La surface spécifique des adsorbants	39
2.3. Types d'adsorption	40

2.3.1.	Adsorption physique	40
2.3.2.	Adsorption chimique	40
2.4.	Mécanisme d'adsorption	41
2.5.	Isotherme d'adsorption	42
2.5.1.	Classification des isothermes selon Brunauer	42
2.5.2.	Classification des isothermes selon Giles	44
2.6.	Modélisation d'isothermes d'adsorption	45
2.6.1.	Modèle de Langmuir.....	45
2.6.2.	Modèle de Freundlich	46
2.6.3.	Modèle de Sips.....	46
2.6.4.	Modèle de Toth.....	47
2.7.	Cinétique d'adsorption	48
2.7.1.	Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	48
2.7.2.	Modèle cinétique de pseudo-second ordre	48
2.8.	Facteurs influençant l'adsorption	49
2.8.1.	Caractéristiques de l'adsorbant.....	49
2.8.2.	Caractéristiques de l'adsorbat	50
2.8.3.	Les facteurs physiques	50
2.9.	Application.....	51
Chapitre 03 : La diatomite		53
3.1.	Définition	54
3.2.	Historique	55
3.3.	Les principaux gisements de la diatomite en Algérie.....	56
3.3.1.	Gisement de Tahalait près de Sig	56
3.3.2.	Gisement de Ouillis près de Mostaganem.....	57
3.4.	La silice	58
3.5.	La bio-silice.....	58

3.6.	Structure de la diatomite.....	59
3.7.	Surface de la diatomite	61
3.8.	La biologie des diatomées.....	64
3.9.	Utilisation de la diatomite	66
Partie 02 : Partie expérimentale.....		68
Chapitre 04 : Caractérisation des colorants et de la diatomite utilisés		69
4.1.	Caractéristiques des colorants utilisés	70
4.2.	Caractérisation de la diatomite brute	71
4.2.1.	Prélèvement et préparation des échantillons.....	71
4.2.2.	Caractérisation de la diatomite brute utilisée	71
4.2.2.1.	Vue microscopique à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB)	71
4.2.2.2.	Analyse infrarouge à transformée de Fourier FTIR de la diatomite brute....	72
4.2.2.3.	Analyse thermogravimétrique et la calorimétrie à balayage différentiel (TGA-DSC) de la diatomite brute	74
4.2.2.4.	Analyse par Fluorescence aux rayons X (XRF)	75
4.2.2.5.	Diffraction aux rayons X (DRX).....	76
4.2.2.6.	Méthodes BET (Brunauer, Emmet et Teller).....	77
4.2.2.7.	Le pH de point de charge nulle (pH_{zpc})	79
4.2.2.8.	Mesure de la masse volumique de la diatomite brute.....	81
4.2.2.9.	Mesure du taux d'humidité.....	82
4.2.2.10.	Mesure de la teneur en carbonate de calcium	82
Chapitre 05 : Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute		86
5.1.	Adsorption des colorants BR46 et BB41 sur la diatomite	87
5.1.1.	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	87
5.1.2.	Essais d'adsorption	88
5.1.3.	Cinétique d'adsorption des deux colorants BR46 et BB41 sur la diatomite ..	89
5.1.3.1.	Détermination du temps d'équilibre	89

5.1.3.2.	Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	91
5.1.4.	Isotherme d'adsorption	93
5.2.	Adsorption de mélange de colorants	98
	Conclusion générale	104
	Perspectives.....	106
	Références bibliographiques	107

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.	21
Tableau 1.2 : Classification chimique de quelques colorants.	27
Tableau 1.3 : Comparaison de technologies physiques et chimiques.	34
Tableau 2.1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants.	38
Tableau 2.2 : Répartition des pores d'un adsorbant.	39
Tableau 3.1 : la composition chimique en % de quelques diatomites exploitées dans le monde.	60
Tableau 4.1 : Caractéristiques des deux colorants BB41 et BR46.	70
Tableau 4.2 : Résultats de l'analyse par Fluorescence aux rayons X.	75
Tableau 4.3 : Surface spécifique relative à quelques travaux sur la diatomite.	79
Tableau 4.4 : Valeurs de pH_{Zpc} de la diatomite brute sans ou en présence de NaCl.	80
Tableau 4.5 : Mesure de la masse volumique réelle.	82
Tableau 4.6 : Principales Caractéristiques physico-chimiques de la diatomite brute.	85
Tableau 5.1 : Quantités adsorbées à l'équilibre pour les deux colorants BB41 et BR46.	91
Tableau 5.2 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.	93
Tableau 5.3 : Paramètres des modèles Langmuir, Freundlich, Sips et Toth.	97
Tableau 5.4 : Evolution des quantités adsorbées des deux colorants en mélange en variant la concentration du BR46 et en gardant constante la concentration du BB41.	101
Tableau 5.5 : Evolution des quantités adsorbées des deux colorants en mélange en variant la concentration du BB41 et en gardant constante la concentration du BR46.	102

Liste des figures

Figure 1.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.	21
Figure 2.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	39
Figure 2.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : (1) diffusion externe ; (2) diffusion interne (dans les pores) ; (3) diffusion de surface.	41
Figure 2.3 : Classification des isothermes l'UICPA.	43
Figure 2.4 : Classification des isothermes selon Giles.	44
Figure 3.1 : Photo d'un échantillon de diatomite de la mine de Sig.	54
Figure 3.2 : Situation géographique du gisement de diatomite de Sig.	57
Figure 3.3 : Diatomite du gisement de Tahalait près Sig.	57
Figure 3.4 : Diatomite du gisement de Ouillis près de Mostaganem.	58
Figure 3.5 : Structure des groupes silanols isolés.	61
Figure 3.6 : Structure des groupes silanols géminaux.	61
Figure 3.7 : Structure des groupes silanols vicinaux.	62
Figure 3.8 : Structure hydroxyle à la surface de la diatomite : (a) isolée, (b) liée à l'eau physiquement adsorbée.	63
Figure 3.9 : Différents types de liaisons à la surface de la silice.	64
Figure 3.10 : Images de diatomées au microscope optique et électronique.	65
Figure 4.1 : Photo MEB de la poudre de la diatomite brute avec un agrandissement de 3000X.	71
Figure 4.2 : Le spectre infrarouge de la diatomite brute.	72
Figure 4.3 : Analyse thermique simultanée TGA-DSC pour la diatomite brute.	74
Figure 4.4 : Diagrammes DRX de diatomite brute.	77
Figure 4.5 : Graphe montrant le point isoélectrique de la diatomite brute avec l'eau distillée.	80
Figure 4.6 : Graphe montrant le point isoélectrique de la diatomite en présence de NaCl à 0.1M.	80
Figure 4.7 : Montage d'un calcimètre selon la norme NF P 94-048.	83
Figure 4.8 : Montage d'un calcimètre de Bernard avec eau salée à saturation.	84

Figure 5.1 : Courbe d'étalonnage du colorant BB41.	87
Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BR46.	88
Figure 5.3 : Cinétique d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.	90
Figure 5.4 : Cinétique d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.	91
Figure 5.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.	92
Figure 5.6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.	92
Figure 5.7 : Isotherme d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.	94
Figure 5.8 : Isotherme d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.	94
Figure 5.9: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.	95
Figure 5.10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.	96
Figure 5.11 : Courbe d'étalonnage du colorant BB41 pour une longueur d'onde 530nm.	99
Figure 5.12 : Courbe d'étalonnage du colorant BR46 pour une longueur d'onde 617nm.	99

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	Sans unité
a_s	Constante d'équilibre de Sips	$(L/mg)^{1/n_s}$
C	Concentration de la substance absorbante	mg/L
C_e	Concentration de la solution à l'équilibre	mg/L
C_t	Concentration de la solution au temps t	mg/L
C_0	Concentration initiale de la solution	mg/L
d_p	Diamètre des particules de la diatomite brute	μm
d_1	Densité optique relative à la longueur d'onde 530	nm
d_2	Densité optique relative à la longueur d'onde 617	nm
E	Efficacité d'adsorption	%
%H	Taux d'humidité	%
k_F	Constante de Freundlich	$mg^{1-1/n}/L^n/g$
k_L	Constante de Langmuir	L/mg
k_t	Constante de Toth	L/mg
k_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre	min^{-1}
k_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	g/mg/min
$k_{BB41,1}$	Pente de la courbe d'étalonnage du colorant BB41 dans la longueur d'onde (617 nm)	Sans unité
$k_{BB41,2}$	Pente de la courbe d'étalonnage du colorant BB41 dans la longueur d'onde (530 nm)	Sans unité
$k_{BR46,1}$	Pente de la courbe d'étalonnage du colorant BR46 dans la longueur d'onde (530 nm)	Sans unité
$k_{BR46,2}$	Pente de la courbe d'étalonnage du colorant BR46 dans la longueur d'onde (617 nm)	Sans unité
m	Masse de l'adsorbant	mg
m_i	Masse initiale d'adsorbant	mg
m_f	Masse d'adsorbant après séchage	mg
m_m	Masse de l'éthanol	mg
m_t	Masse de $CaCO_3$ pur	mg
m_{Ech}	Masse de l'échantillon à étudier	mg
n	Constante caractéristique d'un couple adsorbat-adsorbant	Sans unité

Liste des symboles

n_s	Constante du modèle de Sips	Sans unité
q	Quantité adsorbée	mg/g
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
$q_{e,cal}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calculée	mg/g
$q_{e,exp}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale	mg/g
q_m	Quantité maximale de couverture de la monocouche	mg/g
R^2	Coefficient de détermination	Sans unité
T	Température	K
$T(\text{CaCO}_3)$	Teneur en carbonates	%
t	Temps de contact	min
t'	Constante du modèle de Toth	Sans unité
V	Volume de la solution	mL
V_{al}	Volume de l'éthanol ajouté	mL
V_p	Volume du pycnomètre	mL
V_{Ech}	Volume de CO ₂ dégagé de l'échantillon à étudier	mL
V_t	Volume de CO ₂ dégagé de l'échantillon témoin (carbonate pur)	mL
λ	Longueur d'onde	nm
λ_{max}	Longueur d'onde maximale	nm
ρ_{al}	Masse volumique de l'éthanol	g/cm ³
$\rho_{réel}$	Masse volumique réelle	g/cm ³
ε	Porosité	%

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
BASF	Badische Anilin et Soda Fabrick
BET	Brunauer, Emmett et Teller
CEC	Capacité d'échange cationique
DCO	Demande chimique en oxygène
DBO	Demande biochimique en oxygène
DSC	La calorimétrie à balayage différentiel
DRX	La diffraction aux rayons X
Exp	Expérimental
HMS	L'expédition du H.M.S. Challenger fut la première grande campagne océanographique mondiale.
IC	Index colore
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
IRTF	Infrarouge à transformé de Fourier
MEB	Microscope électronique à balayage
pH	Potentiel Hydrogène
pH _{zpc}	pH au point de charge nulle
POA	Procédés d'oxydation avancée
RMSE	Root Mean Square Error
TGA	Analyse thermogravimétrique
UV	Ultra-violet
VIS	Visible
XRF	Analyse par Fluorescence aux rayons X

Introduction générale

Bien qu'elle soit souvent perçue comme assez ordinaire, l'eau est la substance la plus remarquable. Elle est utilisée pour les besoins du quotidien (l'hygiène corporelle, les sanitaires, l'entretien de l'habitat et diverses tâches ménagères), mais aussi dans l'industrie, l'agriculture, l'aquaculture...etc. La vie telle que nous la connaissons n'aurait pas pu se développer sans l'eau, d'ailleurs l'être humain lui-même est constitué d'environ deux tiers d'eau.

Les sécheresses provoquent des famines et les inondations provoquent la mort et les maladies. En raison de son importance évidente, l'eau fait l'objet de toutes les attentions que ce soit de la part de scientifiques ou de responsables politiques. Il est donc surprenant de constater qu'elle soit si mal comprise par l'Homme.

La plupart des problèmes majeurs auxquels l'humanité est confrontée au XXI^e siècle sont liés à des questions de quantité ou de qualité de l'eau (UNESCO, 2009). En effet, la présence de polluants toxiques dans les sources d'eau a suscité une grande attention au cours des dernières décennies en raison de leur potentiel à impliquer des problèmes environnementaux. En outre, ils entraînent des effets indésirables au niveau de la couleur, de l'odeur et du goût des eaux de source (Attia et al., 2003).

Les polluants pénètrent généralement dans les eaux de surface par le biais des effluents rejetés par divers processus industriels tels que les industries pétrochimiques, alimentaires, chimiques et textiles. Ce flux d'eaux usées provenant de l'opération de teinture des textiles contient des colorants inutilisés (environ 8 à 20 % de la charge polluante totale en raison de l'épuisement incomplet du colorant). Les procédés de traitement des effluents chargés en colorants ne sont actuellement capables d'éliminer que la moitié des colorants perdus dans les flux d'eaux usées. Par conséquent, des centaines de tonnes se retrouvent quotidiennement dans l'environnement, principalement dissoutes ou en suspension dans l'eau (Allen et al., 2004).

Certains colorants seraient à l'origine d'allergies, de dermatites, d'irritations cutanées, de cancers et de mutations chez l'homme (Bhatnagar et Jain, 2005). Ainsi, l'élimination des colorants de manière économique et efficace serait d'une grande importance pour de nombreux pays du monde.

Les méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants ont été examinées par Robinson et al. (2001). Des méthodes physiques, chimiques et biologiques, telles que

l'adsorption, la membrane-filtration, la précipitation, la floculation, la décoloration fongique, sont utilisées pour éliminer les colorants d'un effluent.

L'adsorption est l'un des plus importants procédés industriels de séparation pour le traitement des eaux résiduaires industrielles chargées en colorants. Parmi les adsorbants les plus performants, on cite la diatomite. En effet, sa haute perméabilité, sa porosité élevée, sa faible conductivité thermique et son inertie chimique en font une alternative bon marché au charbon actif.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de deux colorants bleu basique 41, rouge basique 46 et du mélange de ces deux colorants (BB41+BR46) sur la diatomite. Cette terre de diatomée, connu pour sa porosité élevée, a été utilisé à l'état brut sans aucun traitement préalable. Dans cette optique, nous avons réalisé une étude paramétrique du phénomène d'adsorption en examinant l'effet de plusieurs facteurs sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en particulier, la concentration de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale du colorant. Les caractéristiques physico-chimiques de la diatomite telles que la granulométrie, le pH_{ZPC} , la surface spécifique, l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) ont été étudiées. Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux. Les modèles d'isothermes d'adsorption tels que le modèle de Langmuir, de Freundlich, Sips et Toth ont été utilisés pour modéliser les valeurs expérimentales.

Partie 01 : Synthèse bibliographique

Chapitre 01 : Généralités sur les colorants

1. Généralités sur les colorants

1.1. Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Les colorants sont largement utilisés dans différents domaines tels que les industries du textile, du caoutchouc, de la céramique et de l'alimentation. Toutefois l'utilisation intensive a engendré une pollution très marquée dans les eaux de rejet.

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique (Mahapatra, 2016).

Actuellement, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne (Ben Mansour et al., 2011).

1.2. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres composés, c'est un produit organique insaturé et aromatique.

Les colorants sont des substances qui modifient, au moins temporairement, toute structure cristalline des substances colorées (Bafana et al., 2011). Ils peuvent adhérer aux surfaces compatibles par solution, en formant des liaisons covalentes ou des liaisons complexes avec des sels ou des métaux, par adsorption physique ou par rétention mécanique (Kirk-Othmer, 2004). Aussi, ils se caractérisent par une capacité d'absorption du rayonnement lumineux dans une plage visible de 400 à 800 nm. Enfin, la couleur provient d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière, et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée (Ben Mansour et al., 2011).

Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur dû au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Dans le tableau 1.1, les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante.

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Ben Mansour et al., 2011).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes (Groupes donneurs d'électrons)
azo ($-N = N -$)	Amino ($-NH_2$)
nitroso ($=NO-$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($>C = O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($>C=C<$)	Hydroxyle ($-OH$)
nitro ($-NO_2$)	Alkoxy ($-OR$)
Thiocarbonyl ($>C=S$)	

Les formules chimiques des trois molécules de colorants de types azoïques et anthraquinones illustrées ci-après mettent en évidence les groupes chromophores et auxochromes.

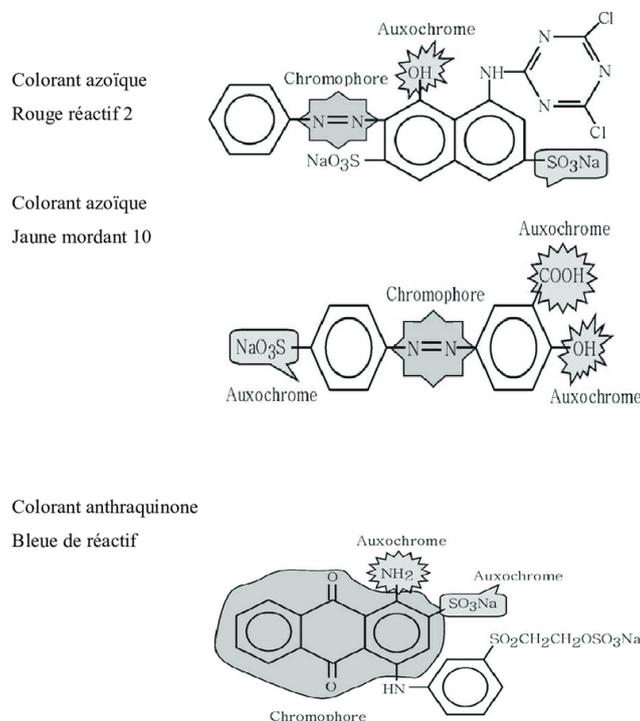


Figure 1.1 : Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des

doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Christie, 2001; Seyewetz et Sisley, 1896; Welham, 2000; Zhenwang et al., 2000).

1.3. Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (Seyewetz et Sisley, 1896) ; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (Venkataraman, 1901).

Les noms commerciaux rappellent les nuances, leur emploi principal ou le nom de leur inventeur. Les chiffres et les lettres qui suivent parfois le nom précisent la nuance ou certaines propriétés comme la résistance à la lumière ou à divers agents.

1.3.1. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colore index"

1.3.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu (Dore, 1989)

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

a. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Actuellement, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

b. Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

La mauvéine, le premier colorant de synthèse, a été découverte par hasard par William Henry Perkin en 1856. Elle a été obtenue à partir de l'aniline (tirée du goudron de houille) par action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium et a permis de teindre la soie en violet. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilin et Soda Fabrick 'BASF') que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants.

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) (Simon, 1982).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = Red ; Y = Yellow ou G= green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière) (Zollinger, 1991).

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

1.3.3. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques.

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 800 000 tonnes (Bauer et al., 2001; Ganach et al., 1994; O'Neill et al., 1999; Pandey et al., 2007), que sur celui de la multiplicité des structures étudiées, soit 60 à 70 % des colorants synthétiques (Zollinger, 1987). Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique (Zollinger, 1987).

➤ Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ils sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène (Josee, 1984). Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Ils sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques (Oubagha, 2011).

➤ Les colorants du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane qui possède trois cycles phényle liés à un carbone central. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie, le coton et dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques (Oubagha, 2011).

➤ Les colorants polyméthiniques

Ces colorants possèdent une faible résistance à la lumière et ils sont des bons sensibilisateurs photographiques. Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est ($=CH$) ou ($=CR$) est le jaune 11 dont la formule est la suivante : $C_{13}H_8O_5N_3$ (Oubagha, 2011).

➤ Les colorants indigoïdes

Un colorant indigoïde a une résistance remarquable aux traitements de lavage et une solidité à la lumière très moyenne. Ce dernier est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans le domaine médical. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, dont la formule est la suivante : $C_{16}H_9O_2N_2$ (Mady, 1992).

➤ Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent des dérivés de fluorescéine et ont une forte fluorescence. Bien qu'ils soient rarement utilisés en teinture, ils sont également utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques et en imprimerie (Hassiba, 2014).

➤ Les colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ils sont très stables et les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments (Bauer et al., 2010).

➤ Les colorants nitrés et nitrosés

C'est une classe de colorants ancienne et limitée en nombre. Leur prix très modéré est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés), Oubagha (2011).

➤ Les colorants au soufre

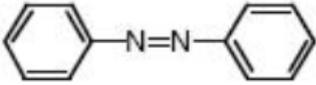
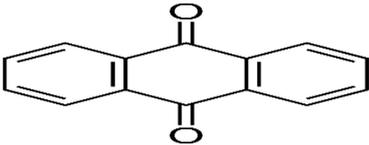
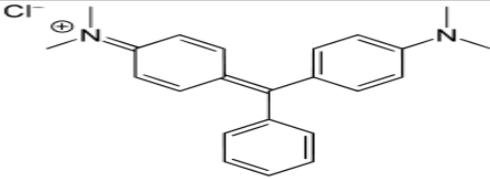
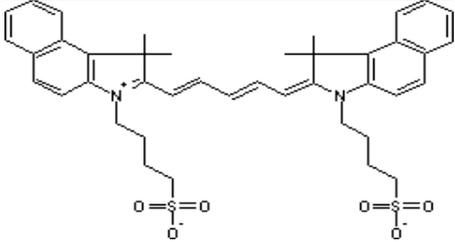
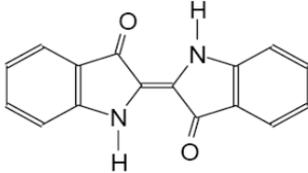
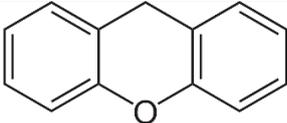
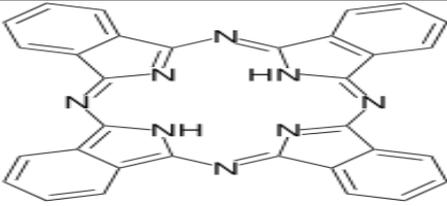
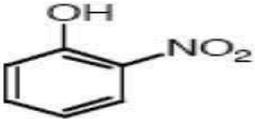
Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, ils ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au Chlore (Bauer et al., 2010).

➤ Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau (Moncada, 1991).

Le tableau 1.2 regroupe les structures chimiques de quelques types de colorants.

Tableau 1.2 : Classification chimique de quelques colorants.

Classification chimique	
Colorants	Structure
Azoïques	
Anthraquinoniques	
Triphénylméthane	
Polyméthiniques	
Indigoïdes	
Xanthènes	
Phtalocyanines	
Nitrés et nitrosés	

1.3.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

➤ Les colorants acides ou anioniques

Ce sont des colorants très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

➤ Les colorants de cuve

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau. Ils appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et celle des indigoïdes. Les colorants de cuve ont une bonne résistance de dégradation, leurs qualités de résistance en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques (Ancer et al., 2016).

➤ Les colorants à mordants

Ce sont des colorants qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Oubagha, 2011).

➤ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement. Ils contiennent des

groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine (Bruice, 1970).

➤ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basique et ils sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide. Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-\text{SO}_3\text{Na}$), Parvulescu, (2000).

➤ Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$), ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles (Winnacker et al., 1968).

1.4. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. En effet, il a été prouvé aussi que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues cancérigènes. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier (Derafa, 2014).

1.5. Impact des colorants sur l'environnement

Les colorants présentent un certain nombre de risques pour l'environnement et la santé. Les colorants peuvent rester dans l'environnement pendant une période prolongée en raison de leur grande stabilité thermique et photographique qui leur permet de résister à la biodégradation.

La production mondiale de colorants textiles est estimée à plus de 10 000 tonnes par an et environ 100 tonnes/an de colorants sont rejetées dans les eaux usées (Semeraro et al., 2015).

En outre, le textile est aujourd'hui le deuxième secteur industriel le plus polluant au monde.

L'industrie textile est responsable d'un impact indésirable sur l'environnement (Lellis et al., 2019). Lors du processus de teinture des substrats textiles, une quantité remarquable de colorants synthétiques est libérée dans l'environnement en raison d'un manque d'affinité pour les surfaces à teindre (El Jabbar et al., 2019). Les effluents de l'industrie textile sont très colorés en raison des colorants alcalins fréquemment utilisés et sont caractérisés par une salinité et une écotoxicité élevée, (Oktem et al., 2019 ; Benkhaya et al., 2020), notamment en ce qui concerne la pollution de l'eau et les gaz résiduels émis par les eaux usées (Liang et al., 2020). Les colorants peuvent être partiellement dégradés ou transformés dans l'eau et les sédiments des rivières recevant des eaux usées traitées (Ito et al., 2016). En outre, les colorants et leurs produits de dégradation sont mutagènes, tératogènes et cancérigènes (Wang et al., 2019). En outre, environ 40 % des colorants dans le monde contiennent du chlore lié organiquement (Zhou et al., 2019). De nombreux colorants sont difficiles à décolorer en raison de leur structure complexe et de leur origine synthétique (Fritzke et al., 2020). En fait, le traitement des effluents textiles bruts est très difficile, en raison de leur composition hétérogène, faiblement biodégradable et toxique (Rathour et al., 2019 ; Benkhaya et al., 2019).

La plus grande préoccupation environnementale concernant les colorants est leur absorption et leur réflexion de la lumière du soleil qui pénètre dans l'eau. De fortes concentrations de colorants textiles dans les masses d'eau stoppent la capacité de réoxygénation des eaux réceptrices et coupent la lumière du soleil, perturbant ainsi l'activité biologique de la vie aquatique ainsi que le processus de photosynthèse des plantes aquatiques ou des algues (Zaharia et al., 2009).

La présence d'une quantité croissante de colorant dans l'eau a un effet sur de nombreux paramètres des algues, tels que la teneur en protéines de croissance, la teneur en pigments et la teneur en autres nutriments. Les différents colorants ont des effets potentiels différents sur les

algues. En mesurant la pollution dans les environnements aquatiques, les algues sont 50% plus sensibles aux contaminants que les organismes couramment utilisés dans les tests toxicologiques (Klaine et al., 1995). Chez *Spirulina platensis*, l'augmentation de la concentration de colorants dans l'eau entraîne une résistance à la croissance et une diminution du niveau de nutriments (Dwevedi, 2013). Le Ramazol Red Brilliant affecte également la chaîne dans l'environnement aquatique et provoque par conséquent un déséquilibre écologique (Sousa MLD (2012)).

1.6. Procédés de traitement des colorants

Les traitements physico-chimiques communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. Malgré leur rapidité, ces méthodes se sont avérées peu efficaces compte tenu des normes exigées sur ces rejets (Ben Mansour et al., 2011).

1.6.1. Méthodes physiques

a. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques (Robinson et al., 2001). Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques (Taylor et Jacobs, 1996) et l'osmose inverse reste la plus répandue (Calabro et al., 1990). La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » (Van Der Bruggen et al., 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension (Anselme et Jacobs, 1996) et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants (Van Der Bruggen et al., 2003) et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original.

b. Adsorption

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. L'adsorbant est utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs (Hao et al., 2000 ; Raghavacharya, 1997; Robinson et al., 2001). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses.

c. Coagulation – floculation

Des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (Hao et al., 2000 ; Robinson et al., 2001 ; Vendevivere et al., 1998). Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

1.6.2. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées :

- pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- en prétraitement avant des procédés biologiques,
- pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques. Les principaux procédés de production du radical hydroxyle sont présentés. On distingue

- Les procédés classiques d'oxydation chimique Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont : (O_3 , H_2O_2 , O_2 , Cl_2).
- Les procédés d'oxydation avancée : Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un des oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée en utilisant les réactifs de Fenton.

1.6.3. Méthodes biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des micro-organismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

Bien que les méthodes physiques, chimiques et physicochimiques soient très rapides, elles se sont avérées très coûteuses et peu efficaces compte tenu des normes exigées. En effet, plusieurs études ont montré que ces méthodes sont, d'une part, efficaces contre certaines des molécules colorantes et pas sur d'autres et, d'autre part, qu'elles chargent le milieu naturel avec des polluants organiques parfois plus toxiques que les molécules d'origines (DOS Santos et al., 2007 ; Robinson et al., 2001). Il est à noter aussi que ces méthodes sont très coûteuses et nécessitent un équipement bien sophistiqué (Hao et al., 2000 ; Robinson et al., 2001). Ce constat a permis aux chercheurs et aux industriels de s'orienter vers la recherche d'autres méthodes qui soient plus efficaces et moins coûteuses : ce sont les procédés biologiques.

Le tableau 1.3 regroupe les différents procédés de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques.

Tableau 1.3 : Comparaison de technologies physiques et chimiques (Galindo, 1998).

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolyte	-Equipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membranes	Osмосe inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitements nécessaires.
Adsorption	Carbone activé, Silice.	-Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	-Investissement et coût de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif
Oxydation Chimique	Ozone Réactifs de Fenton Chloration.	Traitement de gros volumes -Diminution nette de la chloration -Décoloration rapide et efficace -Opération simple -oxydant puissant	-Efficacité limitée pour certains colorants -Produits d'oxydation inconnus -Coût élevé -Produits d'oxydation inconnus

Chapitre 02 : Généralités sur l'adsorption

2. Généralités sur l'adsorption

Le terme "adsorption" a été proposé par du Bois-Reymond et introduit dans la littérature par Kayser (Kayser et al., 1881). Au cours des années qui ont suivi, les termes "isotherme" et "courbe isotherme" ont été utilisés pour décrire les résultats des mesures d'adsorption à température constante. Kayser a également développé quelques concepts théoriques qui sont devenus la base de la théorie de l'adsorption monomoléculaire.

La science de l'adsorption s'est développée grâce à une interaction permanente entre la théorie et l'expérience.

2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide (McNaught et al., 1997). Ce processus crée un film de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Ce processus diffère de l'absorption, dans laquelle un fluide (l'absorbat) est dissous dans un liquide ou pénètre dans un solide (l'absorbant). L'adsorption est un phénomène de surface, tandis que l'absorption implique le volume entier du matériau, bien que l'adsorption précède souvent l'absorption (Atkins et al., 2018). Le terme sorption englobe les deux processus, tandis que la désorption en est l'inverse.

Cependant, les atomes à la surface de l'adsorbant ne sont pas entièrement entourés par d'autres atomes de l'adsorbant et peuvent donc attirer les adsorbats. La nature exacte de la liaison dépend des détails des espèces impliquées, mais le processus d'adsorption est généralement classé comme physisorption (caractéristique des faibles forces de van der Waals) ou chimisorption (caractéristique des liaisons covalentes). Il peut également se produire en raison d'une attraction électrostatique (Ferrari et al., 2010).

L'adsorption d'un adsorbat par des adsorbants doit être décrite sous deux aspects : la capacité d'adsorption et l'affinité.

La capacité d'adsorption est limitée par l'espace potentiel d'un adsorbant disponible pour l'adsorption d'un adsorbat donné, tandis que l'affinité d'adsorption dépend des forces d'attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant (Yang et al., 2010).

L'adsorption est présente dans de nombreux systèmes naturels, physiques, biologiques et chimiques et largement utilisée dans des applications industrielles telles que les catalyseurs

hétérogènes (Czelej et al., 2016), le charbon actif, la capture et l'utilisation de la chaleur résiduelle pour fournir de l'eau froide pour la climatisation et d'autres besoins de processus (refroidisseurs à adsorption), les résines synthétiques, l'augmentation de la capacité de stockage des carbones dérivés et la purification de l'eau.

2.2. Adsorbant

Les adsorbants sont choisis en fonction de leur pouvoir de séparation vis-à-vis des mélanges de substances et de leur inertie vis-à-vis des solutés à retenir.

Ils sont généralement utilisés sous la forme de granulés, de tiges, de moulages ou de monolithes sphériques dont le rayon hydrodynamique est compris entre 0,25 et 5 mm Ils doivent présenter une grande résistance à l'abrasion, une grande stabilité thermique et de petits diamètres de pores, ce qui se traduit par une plus grande surface exposée et donc une grande capacité d'adsorption.

Cinq grands types d'adsorbants sont les plus utilisés dans le domaine de l'industrie : les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice, les charbons actifs et la diatomite.

La diatomite, également connue sous le nom de kieselguhr, terre à diatomées (DE), ou "Tripoli" de Sicile, provient de la formation diatomitique messinienne (Bessedik et al., 2002). Elle représente l'un des événements sédimentaires les plus significatifs du Néogène en Méditerranée (Mansour et al., 2008). La diatomite est une roche siliceuse constituée essentiellement de restes squelettiques fossilisés d'algues aquatiques unicellulaires appelées diatomées. Elle est caractérisée par la présence d'un squelette rigide en silice hydratée (opale), appelé frustule (Moret, 1964), avec un certain nombre d'impuretés telles que des matières inorganiques et organiques, et même des minéraux argileux (Hamdi, 1998).

2.2.1. Caractéristiques de l'adsorbant

Le tableau 2.1 regroupe les principales caractéristiques de certains adsorbants.

Tableau 2.1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Lian-Ming et al., 2009).

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité Interne	Masse volumique apparente (kg/m ³)
Charbons Actifs	400-2000	1-4	0,4-0,8	300-600
Zéolites	500-800	0,3- 0,8	0,3-0,4	600-750
Gels de Silice	600-800	2-5	0,4-0,5	700-800
Alumines Activées	200-400	1-6	0,3-0,6	800-950

Les capacités d'adsorption de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

2.2.2. Structure de l'adsorbant : Micropores, mésopores et macropores

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant.

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm .
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm.
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores présente un rôle unique dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (Tableau 2.2). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 2.2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979).

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	<2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2-50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	>50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

2.2.3. La surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure 2.1).

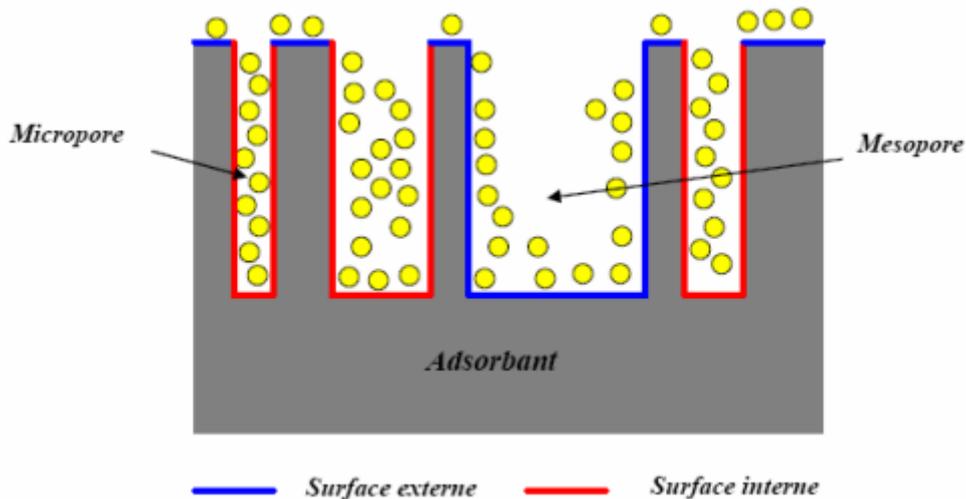


Figure 2.1 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant (Rejai, 2014)

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m².g⁻¹ environ.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (Creanga 2007).

2.3. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption : L'adsorption physique (la physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

2.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire (Derafa, 2014).

2.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption, est irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique (Greene et al., 1996 ; Sun et al., 2007).

Plusieurs critères distinguent les deux types d'adsorption, parmi lesquels on peut citer :

- L'adsorption physique est un phénomène courant qui se produit dans tout système gaz-solide ou gaz-liquide lorsque les conditions de température et de pression sont adaptées (l'effet de l'agitation thermique est affaibli). Alors que, la chimisorption, en revanche, ne se produit que lorsque les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons solides.

- L'adsorption physique est un phénomène réversible. Les molécules adsorbées peuvent être retirées de la surface ou désorbées. Quant à la vitesse de désorption, elle dépend de la structure du solide, elle peut donc s'avérer lente du fait des phénomènes de diffusion. En revanche, l'élimination de la couche de chimisorption nécessite des conditions plus sévères. Parfois, ce processus peut même être irréversible, comme c'est le cas avec les systèmes oxygène-charbon de bois, où la désorption produit du CO et du CO₂ et pas de production d'oxygène.
- L'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique, et sa chaleur physique d'adsorption est inférieure à 40 kJ.mol⁻¹, ce qui est du même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction. En revanche, la chaleur de chimisorption est généralement supérieure à 100 kJ.mol⁻¹.

2.4. Mécanisme d'adsorption

Durant l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure 2.2).

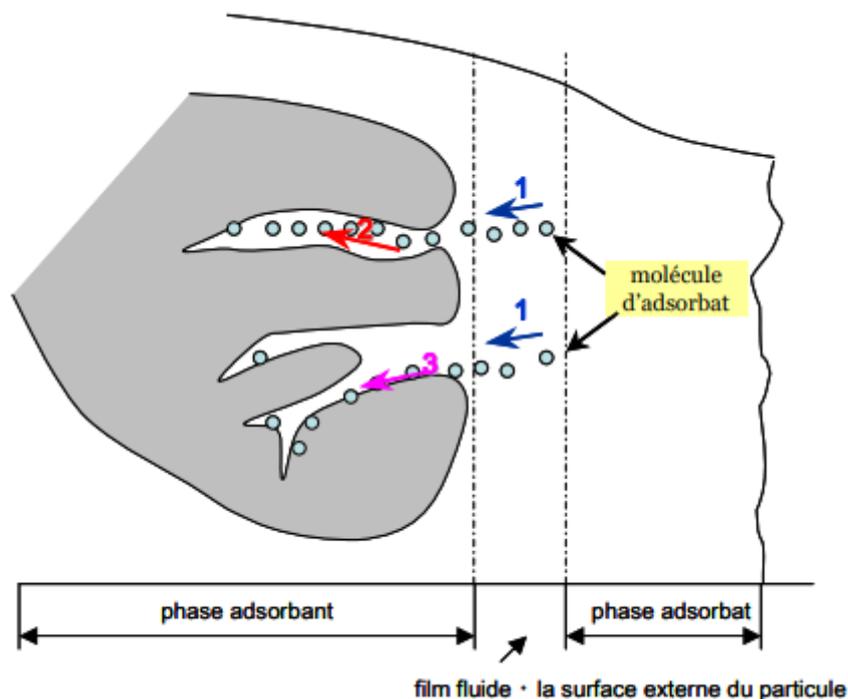


Figure 2.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :

(1) diffusion externe ; (2) diffusion interne (dans les pores) ; (3) diffusion de surface

L'adsorption ne se fait pas directement mais elle dépend de trois étapes de transfert de matière :

- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores (sites actifs) (Creanga, 2007).
- L'adsorption qui est la dernière étape, elle se fait par la fixation de la molécule par des liaisons qui peuvent être physiques ou chimiques, C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbat-adsorbant (Greene et al., 1996).

2.5. Isotherme d'adsorption

On exprime l'isotherme, par une relation déterminée empiriquement entre le nombre de molécules adsorbées et la pression du gaz ou la concentration de la solution (Kiimberly et al., 1993).

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportant pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption qui leur sont relatifs seront souvent abordés par leur comportement isotherme

2.5.1. Classification des isothermes selon Brunauer

Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, Deming et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie concerne les isothermes à marches et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), elles sont représentées sur la figure 2.3.

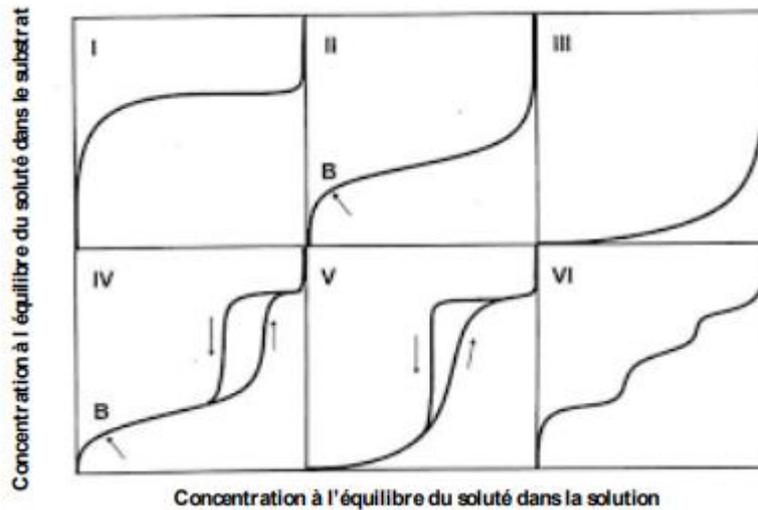


Figure 2.3 : Classification des isothermes l'UICPA (Brunauer et al., 1940)

Type I : Ce type est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide.

Type II : les isothermes de ce type traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V_m adsorbée au point B (figure VI.1), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.

Type III : Les isothermes de ce type sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.

Type IV : Ce type est spécifique à l'adsorption en présence de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire (hystérèse).

Type V : Ce type indique la présence de mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire. Cependant, les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles comme pour le type III.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marche » est très rare. Il est rencontré uniquement pour des surfaces très homogènes.

2.5.2. Classification des isothermes selon Giles

La classification des isothermes d'adsorption la plus employée est celle proposée par Giles et al. (1974). D'après cette classification (figure 2.4), quatre principaux types d'isothermes peuvent être identifiés selon la forme initiale de la courbe d'isotherme : type C (Partition Constante), type L (Langmuir), type H (Haute affinité) et type S (Sigmoide).

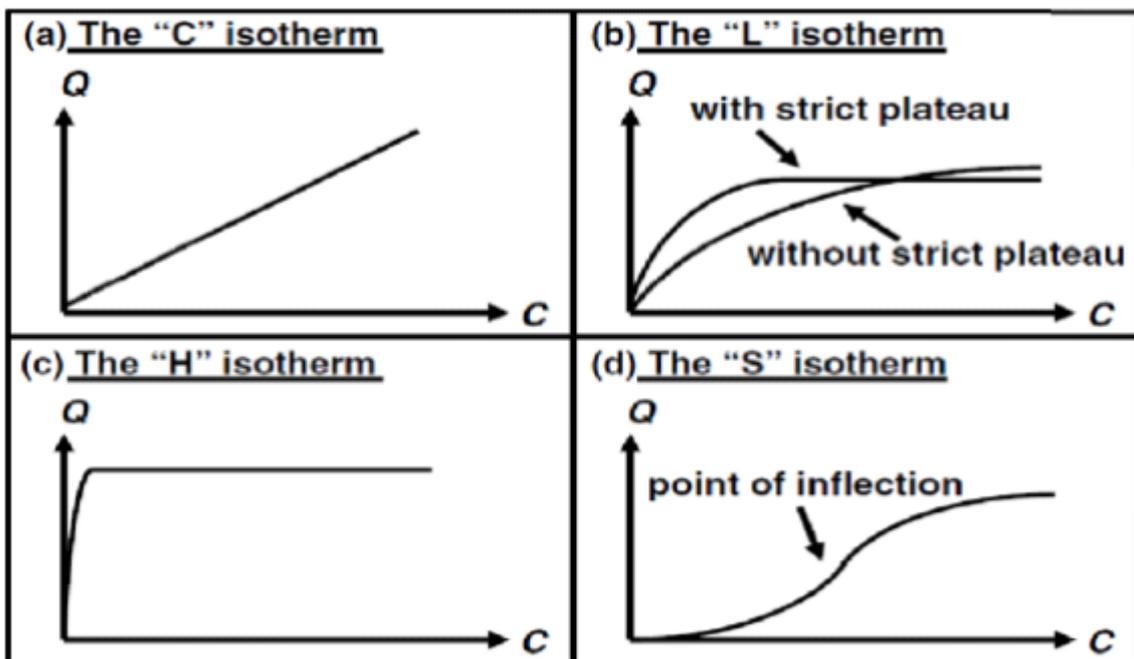


Figure 2.4 : Classification des isothermes selon Giles et al. (1974) (Document SAIDAL Média, 2000).

Type C : Ce type correspond à une isotherme linéaire, ce qui signifie que de nouveaux sites d'adsorption sont créés pendant le processus d'adsorption.

Type L : Ce type 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.

Type H : Ce type est un cas extrême de l'isotherme L où l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant est si forte que la pente à l'origine de la courbe est presque verticale. Cela suggère une adsorption par interactions de type chimique plutôt que physique.

Type S : Ce type suppose que l'interaction entre les molécules d'adsorbant est plus forte que celle entre l'adsorbant et l'adsorbant. La première portion de la courbe représente une adsorption monocouche puis, il se forme une couche multimoléculaire.

2.6. Modélisation d'isothermes d'adsorption

La migration des polluants dans les milieux aqueux et le développement ultérieur de mesures de confinement ont conduit à l'utilisation de l'adsorption parmi d'autres techniques (Ayawei, 2005 ; Shooto et al., 2016).

Une bonne compréhension et interprétation des isothermes d'adsorption est essentielle pour l'amélioration globale des voies du mécanisme d'adsorption et la conception efficace du système d'adsorption (El-Khaiary, 2008).

Récemment, l'analyse de régression linéaire a été l'un des outils les plus utilisés pour définir les modèles d'adsorption les mieux adaptés, car elle permet de quantifier la distribution des adsorbats, d'analyser le système d'adsorption et de vérifier la cohérence des hypothèses théoriques du modèle d'isotherme d'adsorption (Fost et al., 1981).

Parallèlement à l'évolution de la technologie informatique, l'utilisation de la modélisation isotherme non linéaire s'est largement répandue.

2.6.1. Modèle de Langmuir

L'adsorption de Langmuir, qui a été principalement conçue pour décrire l'adsorption en phase gazeuse et solide est également utilisée pour quantifier et contraster la capacité d'adsorption de différents adsorbants (Elmorsi, 2011). L'isotherme de Langmuir tient compte de la couverture de la surface en équilibrant les taux relatifs de l'adsorption et de désorption (équilibre

dynamique). L'adsorption est proportionnelle à la fraction de la surface de l'adsorbant qui est ouverte, alors que la désorption est proportionnelle à la fraction de la surface de l'adsorbant qui est couverte (Gunay et al., 2007).

L'équation de Langmuir peut être écrite sous la forme linéaire (2.1) suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

Avec

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg. L⁻¹).

K_L : Constante de Langmuir (L.mg⁻¹).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹).

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg. g⁻¹).

2.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est applicable aux processus d'adsorption qui se produisent sur des surfaces hétérogènes (Ayawei et al., 2015). Cette isotherme donne une expression qui définit l'hétérogénéité de la surface et la distribution exponentielle des sites actifs et de leurs énergies (Ayawei et al., 2015).

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation (2.2) suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.2)$$

Avec

K_F : Capacité d'adsorption (L/mg).

$1/n$: Intensité de l'adsorption ; elle indique également la distribution relative de l'énergie et l'hétérogénéité des sites d'adsorption.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg. g⁻¹).

2.6.3. Modèle de Sips

L'isotherme de Sips est une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich et on lui donne l'expression générale suivante :

$$q_e = \frac{q_m a_s C_e^{\frac{1}{ns}}}{1 + a_s C_e^{\frac{1}{ns}}} \quad (2.3)$$

avec

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_m : la quantité maximale adsorbée pour former une monocouche (mg/g).
- C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).
- a_s : la constante d'équilibre de Sips (L/mg)^{1/ns}.
- ns : la constante du modèle de Sips.

Ce modèle est adapté à la prédiction de l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, évitant ainsi la limitation de l'augmentation de la concentration d'adsorbat normalement associée au modèle de Freundlich (Travis et al., 1981). Par conséquent, à faible concentration d'adsorbat, ce modèle se réduit au modèle de Freundlich, mais à forte concentration d'adsorbat, il prédit le modèle de Langmuir (adsorption monocouche). Les paramètres du modèle isotherme de Sips sont pH, dépendants de la température et de la concentration (Elmorsi, 2011 ; Chen, 2012) et les constantes isothermes diffèrent par linéarisation et régression non linéaire (Toth, 1971).

2.6.4. Modèle de Toth

L'isotherme de Toth est une modification empirique de l'équation de Langmuir dans le but de réduire l'erreur entre les données expérimentales et la valeur prédite des données d'équilibre (Jafari Behbahani et al., 2014). Ce modèle est très utile pour décrire les systèmes d'adsorption hétérogènes qui satisfont à la fois à la limite inférieure et supérieure de la concentration de l'adsorbat (Padder et al., 2012). Le modèle isotherme de Toth est exprimé comme suit :

$$q_e = q_m \frac{k_t C_e}{(1 + (k_t C_e)^{t'})^{\frac{1}{t'}}} \quad (2.4)$$

avec

- q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
- q_m : la quantité maximale adsorbée pour former une monocouche (mg/g).
- C_e : la concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).
- k_t (L/mg) et t' : les constantes du modèle de Toth.

Les valeurs des paramètres du modèle de Toth peuvent être évaluées par la méthode d'ajustement de la courbe non linéaire en utilisant le logiciel sigma plot (Benzaoui et al, 2017). Ce modèle isotherme a été appliqué pour la modélisation de plusieurs systèmes d'adsorption multicouches et hétérogènes (Koble et al., 1952).

2.7. Cinétique d'adsorption

Il est nécessaire d'étudier la cinétique d'adsorption afin de déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre la quantité maximale adsorbée par le solide.

2.7.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

En 1898, Lagergreen a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par l'équation (2.5) (Lagergren, 1898).

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.5)$$

Avec

t: Le temps de contact (min) ,

K_1 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_t : Quantité adsorbée en adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

q_e : Quantité adsorbée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

2.7.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

L'équation du modèle s'écrit selon l'équation (2.6) (Mchay,1999).

$$q_t = q_e \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + q_e K_2 t}\right) \quad (2.6)$$

avec

t : temps (min),

K_2 : Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-second ordre (g /min.mg).

q_t : Quantité adsorbée en adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g).

q_e : Quantité adsorbée d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre(mg/g).

2.8. Facteurs influençant l'adsorption

Nombreux paramètres ont un impact sur les performances du processus d'adsorption : les propriétés texturales, les fonctionnalités de l'adsorbant ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbat et les conditions du milieu (Çeçen et Aktaş, 2012).

2.8.1. Caractéristiques de l'adsorbant

a. Surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique est définie comme étant la surface d'un solide par unité de masse, elle est exprimée en (m^2/g). En effet, plus la taille est petite plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption d'une monocouche de l'adsorbant (School of Chemistry, 1969).

b. Porosité de l'adsorbant

Les adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation du substrat par la taille de ses particules. La distribution des tailles des pores a un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption (Bansal, 1988). Pour un adsorbat quelconque, si la taille des pores des adsorbants est légèrement plus importante que celle de l'adsorbat, alors le rendement d'adsorption est meilleur (Bottani et Tascón, 2011).

c. Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter :

- la nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction G entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface (Koller, 2005).
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur (Bouziane, 2007).

2.8.2. Caractéristiques de l'adsorbat

a. Nature et taille de l'adsorbat

L'adsorbat est une couche interfaciale séparant la phase gazeuse de la phase solide. Cette couche s'étend sur toute la surface de l'adsorbant qui lui est offerte et a une épaisseur relativement faible. L'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, croit fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne augmente à l'intérieur d'une série homologue, autrement dit, à l'intérieur de la famille chimique possédant le même groupement fonctionnel (Koller, 2010).

b. Solubilité de l'adsorbat

L'adsorption diminue lorsque la solubilité augmente. Car souvent quand la solubilité décroît, l'hydrophobicité croît (Adamson, 1960).

c. Polarité de l'adsorbat

D'une manière générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement les autres corps polaires, en revanche, les solides non polaires adsorbent préférentiellement les substances non polaires (Garson et al., 2003).

2.8.3. Les facteurs physiques

a. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH (Barka, 2004).

b. Température

La température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est conseillé (Bouziane, 2007).

c. Temps de contact

Le temps de contact entre le solide adsorbant et les solutés est défini comme le temps fourni pour permettre aux polluants de migrer jusqu'à la surface de l'adsorbant.

Il affecte de manière significative le processus d'adsorption. Il peut influencer l'efficacité économique du processus ainsi que la cinétique d'adsorption (Ramasamy et al., 2017).

d. Agitation

L'agitation mécanique diminue la résistance au transfert de matière externe, donc le processus de transfert de matière par diffusion s'accroît, ce qui se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption (Chekakri et al., 2004).

2.9. Application

Les principales applications de l'adsorption liées à la préservation de l'environnement sont :

- Production de dioxygène à partir d'air, par procédé à variation de pression (PSA)

On utilise les propriétés des zéolithes. En effet, ils peuvent séparer les gaz N_2 et O_2 , grâce à la polarité plus forte de N_2 . La zéolithe capte le diazote et laisse passer le dioxygène (Barrer, 1978)

- Production de dihydrogène pur par procédé à variation de pression (PSA)

L'industrie des carburants doit produire des essences à indice d'octane élevé et ne contenant que des traces d'impuretés telles que le soufre.

Deux procédés jouent un grand rôle dans ce contexte : l'hydrocraquage qui consiste à fractionner les molécules d'hydrocarbures lourds pour en faire des carburants à haut indice d'octane, et l'hydrodésulfuration qui consiste à casser la liaison carbone-soufre pour éliminer ce dernier sous forme inorganique (Breck, 1974)

- Purification de gaz par procédé à variation de température

L'adsorption permet de purifier les gaz jusqu'à des niveaux inférieurs à la partie par millions (ppm). L'adsorbant et les conditions de sa mise en œuvre dépendent du gaz et des impuretés à traiter. Par exemple, on élimine les vapeurs organiques présentes dans l'air par adsorption sur du charbon actif ou des zéolithes hydrophobes dans le cadre des procédés mettant en jeu des solvants organiques (teinturerie, cabines de peinture, synthèse organique). On purifie aussi le

gaz carbonique utilisé dans les boissons gazeuses pour éliminer toutes les impuretés présentes dans les sources naturelles (Jankowska et al., 1991).

➤ Purification de liquides par adsorption

Les applications sont multiples. On trouve par exemple :

Le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.

La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.

L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires (Misra, 1986).

➤ Récupération du gaz carbonique des fumées industrielles

Certains adsorbants, tels que les zéolithes ou les charbons actifs, pourraient être employés pour adsorber le CO₂ issu de la combustion des hydrocarbures, et le désorber sous une forme pure facilitant son stockage (Yang, 1987).

Chapitre 03 : La diatomite

3. La diatomite

3.1. Définition

La diatomite, également connue sous le nom de terre de diatomées ou de kieselguhr, est une roche, sédimentaire siliceuse (Yuan et al., 2006). Les diatomites sont des roches légères à pores fins constituées principalement de squelettes opalins extrêmement petits (ou de leurs fragments) d'algues diatomées. Les diatomites sont blanches, jaunâtres, gris jaunâtre, gris clair, et parfois gris foncé et gris brunâtre (Inglethorpe, 1993).

La figure 3.1 donne une photo d'un échantillon de diatomite de la mine de Sig (Mascara).



Figure 3.1 : Photo d'un échantillon de diatomite de la mine de Sig (Benkaci, 2015)

La couleur sombre et brune des diatomites est due à la présence d'impuretés organiques dans celles-ci, notamment des résidus végétaux. Les pores et les parois des pores des diatomées sont souvent de taille nanométrique.

La diatomite possède une structure micro et nanoporeuse clairement ordonnée (Tatarskoe Knizhn et al., 1976).

Les diatomées sont des micro-organismes unicellulaires, eucaryotes (Dont les cellules possèdent un noyau structuré). Elles sont pigmentées et photosynthétiques, bien que certaines d'entre elles puissent vivre de façon hétérotrophe (L'hétérotrophie est la nécessité pour un organisme vivant de se nourrir de constituants organiques préexistants) dans l'obscurité si elles reçoivent une source appropriée de carbone organique (Round et al., 1990).

Inglethorpe (1993) a décrit les caractéristiques de la diatomite comme une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques (porosité élevée, perméabilité élevée, petite taille des particules, grande surface, faible conductivité thermique et inertie chimique) qui font que la diatomite convient à un large éventail d'applications industrielles.

Ces propriétés rendent ces matériaux chimiquement très actifs et permettent de les utiliser comme adsorbants, catalyseurs, matériaux filtrants et calorifuges, supports de catalyseurs et de charges.

La croissance des diatomées dépend de nombreux facteurs environnementaux, tels que la disponibilité du silicium dissous, la disponibilité du phosphore et de l'azote, le pH, la salinité et la lumière (Battarbee et al., 2002).

La diatomite est mécaniquement assez compacte et a une résistance élevée à la chaleur. Ces matériaux sont généralement des adsorbants à macropores dont la surface spécifique peut varier de 1 à plusieurs dizaines de m^2/g . De plus, ils se caractérisent par une porosité de l'ordre de 70 % et ils ont une grande ouverture d'environ $1 \mu\text{m}$ (Ferrag, 2004)

Les diatomées sont écologiquement répandues et ont une importance globale dans les cycles du carbone et du silicium, et sont de plus en plus utilisées dans la surveillance écologique, la reconstruction paléoécologique et la corrélation stratigraphique (David G. Mann, 1999). Une diatomite de haute pureté en SiO_2 (allant de 80 à 99 % en poids de SiO_2) est actuellement, utilisée dans la recherche scientifique comme matériau de référence en géochimie isotopique pour la mesure des isotopes stables du silicium.

3.2. Historique

La première utilisation du mot diatomite date du dix-neuvième siècle, à partir de dépôts en eaux profondes appelés " diatom ooze ", recueillis lors du voyage du HMS Challenger (L'expédition du H.M.S. Challenger fut la première grande campagne océanographique mondiale. Elle fut réalisée par une équipe de scientifiques à bord de la corvette britannique), Murray et Renard (1891). Plus tard, Conger (1942) a décrit la terre de diatomées pure comme un matériau qui atteignait une pureté de 95 à 98% de silice de diatomées.

Dans de nombreux lacs du monde entier, ainsi que dans les environnements marins, les diatomées sont une composante importante des populations de phytoplancton (l'ensemble des organismes végétaux vivant en suspension dans l'eau). Les accumulations de diatomées sont connues dans tous les environnements aquatiques, y compris les zones humides, les lacs et

l'environnement marin (Clarke, 2003). Dans les environnements marins, les accumulations de sédiments riches en diatomées remontent au Crétacé supérieur (Harwood et al., 2007), tandis que les plus anciens sédiments lacustres riches en diatomées datent de l'Éocène (Flower et al., 2013), avec de grands dépôts trouvés au Miocène (Bradbury et Krebs, 1995). Des accumulations massives de frustules de diatomées fossiles ont été observées dans de nombreux lacs situés dans des environnements riches en silice, en particulier dans des zones volcaniques et hydrothermales actives, comme le lac Yellowstone, aux États-Unis (Theriot et al., 2006), le lac Myvatn, en Islande (Opfergelt et al., 2011), ou le lac Challa, Tanzanie/Kenya (Barker et al., 2013). Dans ces milieux, les concentrations élevées de silicium dissous favorisent la croissance des diatomées (Wallace, 2003). Cependant, de fortes concentrations de diatomées dans les sédiments ont également été observées dans des lacs sans influence volcanique ou hydrothermale, par exemple dans des lacs du nord de la Suède (Frings et al., 2014) ou du Lough Neagh, en Irlande (Plunkett et al., 2004).

En milieu océanique, de fortes accumulations de silice biogène se produisent dans l'océan Pacifique équatorial, où les diatomées se développent dans des zones alimentées par les poussières siliceuses continentales et les nutriments apportés par les remontées d'eau.

De même, les régions d'eau froide, comme la zone de convergence productive de l'Antarctique, ont un apport suffisant en nutriments et en silicium dissous pour que se forment des sédiments riches en diatomées (Flower et al., 2013).

3.3. Les principaux gisements de la diatomite en Algérie

Parmi les gisements les plus importants, on peut citer principalement ceux de Tahalait près de Sig et de Ouillis près de Mostaganem. Ces gisements sont des réserves importantes et se situent sur une vaste étendue à l'ouest du pays (Sig, Mostaganem, Chlef, Mohammadia, Ain Larabaa, Hammam Bouhadjar) (Belhouadjeb, 1969). Dans ces gisements, l'épaisseur des couches varie entre 20 et 50m (Vanden, 1948).

3.3.1. Gisement de Tahalait près de Sig

Le gisement de Sig, se situe à 390 Km à l'Ouest d'Alger soit au Sud-Est de la ville de Sig à 15Km de celle-ci.



Figure 3.2 : Situation géographique du gisement de diatomite de Sig (Bourahla et al., 2018).

La structure géologique du gisement Tahalait de Sig est constituée par des sédiments marins du Miocène supérieur et par des formations quaternaires. Ce gisement est souterrain et les réserves exploitables ont été estimées à environ 10 millions de tonnes (Hadjadj,2000).

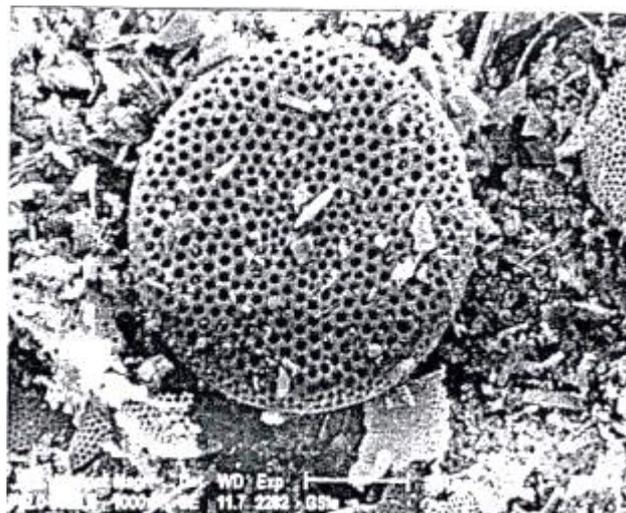


Figure 3.3 : Diatomite du gisement de Tahalait près Sig (Hadjadj,2000) vu sous microscope électronique.

3.3.2. Gisement de Oullis près de Mostaganem

Ce gisement est un ensemble d’affleurements de couches de diatomite, apparaissant sous forme de bancs sur une hauteur d’environ 12 mètres. Ces couches sont distinctes sur de très longue distance sous forme de couches intercalaires variables où la puissance en diatomite augmente

en profondeur et celle des stériles diminue. Les couches de diatomites potentielles se localisent, en général, à la base et seraient relativement plus faibles que celles du gisement du Sig. L'exploitation du gisement de Ouillis a été antérieurement faite à ciel ouvert et à l'arrêt depuis 1972. Enfin, le gisement de Ouillis serait un dépôt marin et les couches de diatomées de genèse marine sont constituées par une roche très riche en silice (Hadjadj,2000).

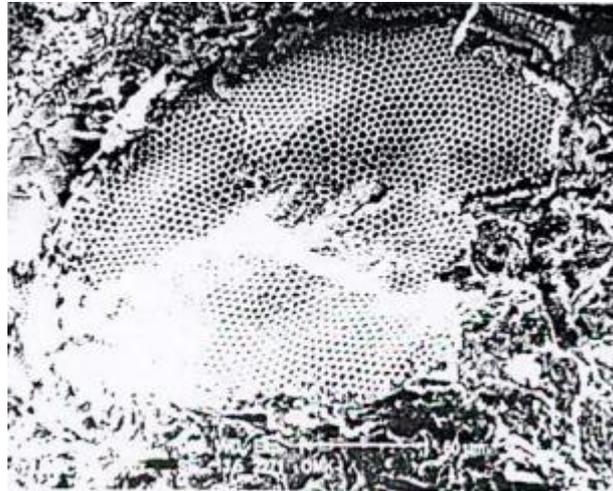


Figure 3.4 : Diatomite du gisement de Ouillis près de Mostaganem (Hadjadj,2000), vu sous microscope électronique.

3.4. La silice

Il existe deux principales sources de silice (SiO_2) actuellement utilisées : la silice naturelle et la silice synthétique. La première provient de l'exploitation minière de formations rocheuses spécifiques de la diatomite, la seconde est composée de diverses matières premières : SiCl_4 (tétrachlorure de silicium), SiO_2 (dioxyde de silicium), Na_2SiO_3 (silicates de sodium). La troisième source provient de la fumée de silice, qui est un sous-produit issu des industries de fabrication de Ferro-silicium et de silicium.

En raison de sa nature amorphe, la silice naturelle, constituée de terre de diatomées de composition en silicium à 98-99 %, elle est considérée comme faiblement toxique. Cependant, elle contient de faibles pourcentages des impuretés, qui présentent des cristaux marqués comme la cristobalite ou le quartz.

3.5. La bio-silice

Les chimistes du monde accordent actuellement une grande attention au développement de méthodologies utilisant des réactifs/catalyseurs chimiques respectueux de l'environnement, propres, sûrs et peu coûteux.

Dans la chimie moderne, l'innovation de nouvelles voies de synthèse devient inefficace sans une approche verte, car la chimie verte ne présente aucune pollution ni aucun risque pour l'environnement. Compte tenu des faits ci-dessus, le développement de systèmes catalytiques ou de réactifs respectueux de l'environnement est un sujet de grand intérêt.

À cet égard, la bio-silice (terre de diatomées (DE) ou diatomite) (Dang et al., 2013), qui est une matrice naturelle, inerte et stable, est considérée comme une alternative verte potentielle dans la synthèse organique. La bio-silice est un matériau inorganique poreux avec une énorme surface et des groupes hydroxyle à la surface. Ses principaux constituants sont (87-91) % de dioxyde de silicium avec de petites quantités d'oxyde de fer et d'alumine (Engh et al., 1993). Elle est principalement utilisée comme support de catalyseur, adsorbant, filtre (Chung et al., 2008), matériau isolant, etc. La bio-silice est également considérée comme le principal composant minéral de l'élément squelettique de l'éponge qui est disponible sous différentes formes et varie en taille de particule, forme et porosité. Elle n'est pas toxique et possède une grande capacité d'adsorption de l'eau grâce à ses propriétés de surface (Momeni et al., 2006).

La biosilicification est la formation de matériaux siliceux dans la nature. Elle comprend également l'absorption, le stockage, le transport et la transformation des formes "solubles" de silice par les organismes vivants. La diatomée (Round et al., 1990) a été utilisée comme système modèle pour l'étude des processus de biosilicification et comme source d'inspiration pour les approches biomimétiques (Nassif et al., 2011 ; Neethirajan et al., 2009). D'autres organismes formant de la bio-silice sont les protistes (Ehrlich et al., 2010), les éponges (Shimizu et al., 1998 ; Ehrlich et al., 2010) et les plantes (Raleigh et al., 1945 ; Currie et al., 2007).

3.6. Structure de la diatomite

Le squelette de la diatomite est principalement composé de ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) ou de silice hydratée associée à des impuretés d'oxyde minéral. Ces derniers sont essentiellement des oxydes de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux, de fer et d'aluminium. De plus, ces squelettes en diatomite peuvent contenir des argiles comme la bentonite, le kaolin, etc. (Hamdi et al., 1998 ; Kadey et al., 1983).

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

La diatomite se compose d'une grande variété de diatomées de formes et de tailles différentes dans une structure de diatomées de formes et de tailles très variées dans une structure contenant jusqu'à 80-90% de vide (Lemonas et al., 1997).

Le tableau 3.1 représente la composition chimique en % de quelques diatomites exploitées dans le monde (Abdelaziz El-Gamouz et al., 2012).

Tableau 3.1 : la composition chimique en % de quelques diatomites exploitées dans le monde.

Échantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Pertes
La chine	82.9	5.75	1.41	0.69	0.06	0.06	0.24	0.21	7.93
Turqui	76.5	7.25	3.85	0.5	0.45	0.85	-	-	0.43
Egypt	83.6	4.24	1.07	-	-	-	6.17	-	4.86
Algérie	72.1	5.3	3.8	0.37	0.65	0.54	7.2	2.6	7.44
Jordanie	72.5	11.42	5.81	-	7.21	0.96	1.48	0.25	0.64
Mexique	70.38	13.52	3.37	-	0.17	0.3	0.66	0.42	11.18
Guangdong	90.1	-	0.3	0.4	-	-	0.5	0.2	8.5
Shengzhou, la province du Zhejiang en Chine	65	17.50	4.8	-	0.5	-	1.1	-	11.1
La chine	62.8	9.7	11.4	-	7.3	-	-	-	8.8
Maroc	72	7.3	4.3	-	1.8	1.2	10	1	2.4
Suizhou. Chine	71.35	13.26	5.5	0.08	6.7	0.11	1.94	0.15	0.91
Caldiran. Bassin du lac Van. Antolie orientale. Turquie	96.7	11.5	0.65	0.65	0.8	1.4	-	-	15.3
Shengzhou. Chine	89.6	2.5	1.8	-	1.5	-	0.1	-	4.5

3.7. Surface de la diatomite

La surface des diatomites brutes est siliceuse à environ 90%. Elle est constituée d'oxyde de silicium (SiO_2). Cette surface de diatomite naturelle renferme majoritairement des liaisons de monoxyde de silicium SiO . Chaque atome de silicium est associé à quatre atomes d'oxygène.

La surface de la silice est généralement recouverte de groupes hydroxyle OH , qui ont un rôle important dans les propriétés d'adsorption de la silice.

Il existe trois types de silanols. Ce sont des groupes silanols isolés, géminaux et vicinaux, comme illustrés par les figures ci-dessous.

Dans les groupes silanols isolés dans lequel l'atome de silicium est lié à la masse par trois liaisons. Quant au quatrième silanol, il a un groupe hydroxyle isolé qui ne peut pas interagir avec un autre groupe silanol adjacent (Figure 3.5).

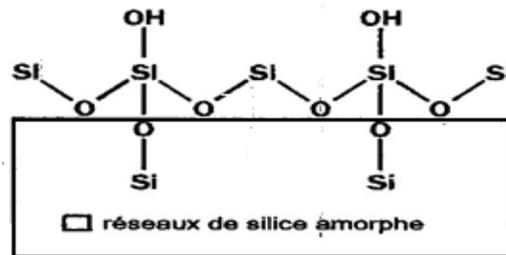


Figure 3.5 : Structure des groupes silanols isolés.

Les groupes silanols géminaux ou deux groupes silanols sont liés à un même atome de silicium comme le montre la figure ci-dessous (Figure 3.6).

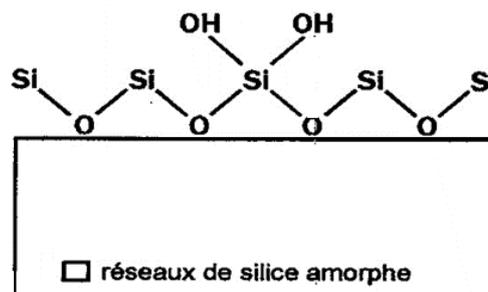


Figure 3.6 : Structure des groupes silanols géminaux.

Enfin, les groupements silanols vicinaux sont portés par deux atomes de silicium adjacents, comme le montre la figure ci-dessous (Figure 3.7).

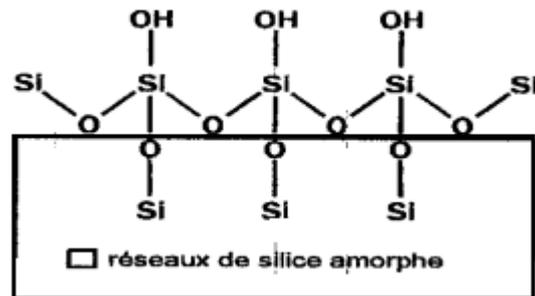


Figure 3.7 : Structure des groupes silanols vicinaux.

Il convient de noter que ces groupes silanols sont responsables du caractère hydrophile de la surface de la silice car ils peuvent interagir avec l'eau par une liaison hydrogène. Le nombre de groupes silanols peut conduire à des surfaces très hydrophiles et vice versa. En d'autres termes, les silanols isolés prédominent ainsi sur la surface déshydratée. Lorsque le degré d'hydratation augmente, le taux de liaison augmente, ce qui diminue la quantité de silanols libres (Iler, 1979).

Les silanols isolés et liés par H à la surface de la diatomite sont liés à l'eau physiquement adsorbée à température ambiante (Figure 2). Le silicium hydroxyle peut se dissocier en Si-O^- et H^+ ce qui donne une surface chargée négativement. Par conséquent, la diatomite présente une mobilité électrophorétique négative, des propriétés d'adsorption et d'échange de cations (par exemple, des cations métalliques ou colorants).

La diatomite est électropositive par protonation lorsque le pH est inférieur au pH_{PZC} (pH où la charge nette est nulle). Par conséquent, la diatomite peut posséder une excellente capacité d'adsorption sur les cations et les anions en modifiant le pH de la solution.

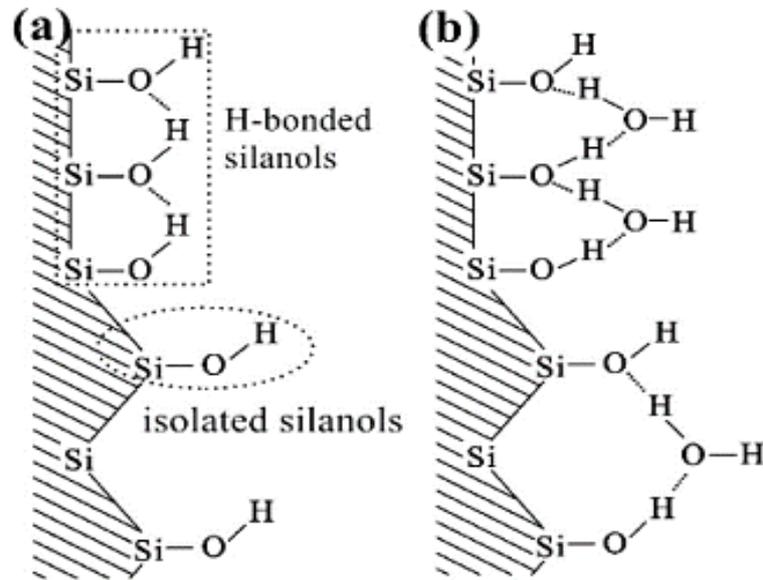


Figure 3.8 : Structure hydroxyle à la surface de la diatomite : (a) isolée, (b) liée à l'eau physiquement adsorbée (Zhao et al., 2019)

La diatomite est couramment utilisée comme adsorbant pour l'élimination des métaux lourds lors du traitement de l'eau en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques (Liu et al., 2019). Généralement, les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant se produisent à la surface de l'eau. Compte tenu de la quantité limitée de groupes hydroxyle électronégatifs à la surface de la diatomite, la modification de la surface est nécessaire pour éliminer les différents métaux lourds présents dans l'eau. Plusieurs méthodologies de modification de la diatomite, telles que la calcination, l'acidification et la fonctionnalisation et la fonctionnalisation organique.

Les groupes silanol isolés (-SiOH), le groupe silanol double libre ($-i(\text{OH})_2$), et les ponts -Si-O-Si avec des atomes d'oxygène sont séparés à la surface de la silice (Al-Ghouti et al., 2003) (Figure 3.8). On trouve également une grande quantité de groupes silanol (-OH) à la surface de la diatomite.

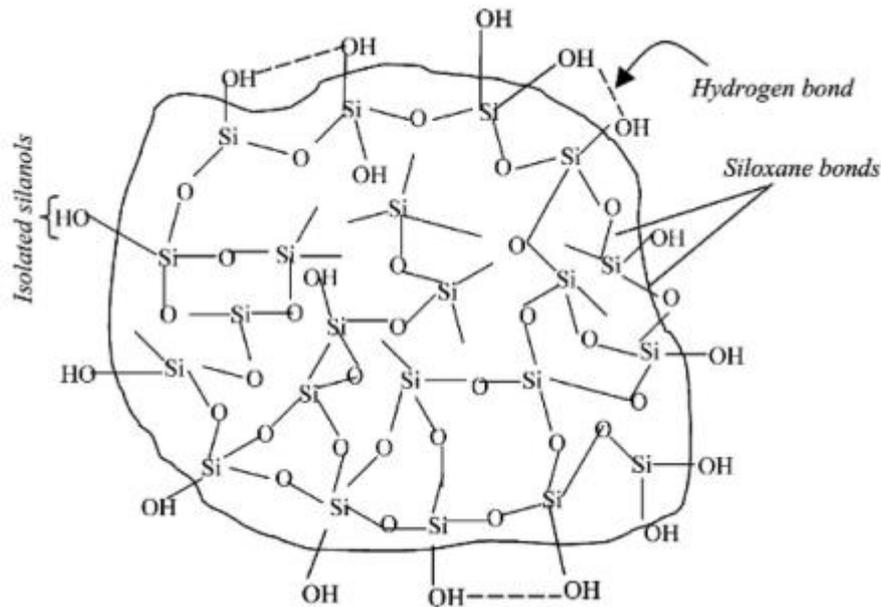


Figure 3.9 : Différents types de liaisons à la surface de la silice

Les groupes silanol (-OH) s'ionisent dans une solution aqueuse et gagnent ou perdent des protons en fonction du pH. À faible pH, la diatomite est chargée positivement en raison du gain de protons par le groupe -OH (Réaction 1). En revanche, la surface perd des protons et se charge négativement à un pH élevé (Réaction 2).



Ainsi, l'ion hydrogène (H^+) en compétition avec les cations (ions métalliques) et les groupes chimiques à la surface de la diatomite est le principal processus d'adsorption à faible pH (Zhao et al., 2019).

3.8. La biologie des diatomées

Les diatomées fascinent les botanistes depuis qu'elles ont été découvertes par microscopie optique et considérées à tort comme des animaux unicellulaires en raison de leur couleur et de leur capacité à se reproduire et leur capacité à se déplacer sur des substrats (Lind et al., 1997)

Les diatomées sont des organismes unicellulaires, parfois coloniaux, appartenant à la classe des Bacillariophycées du phylum Bacillariophyta. Elles sont presque toutes photoautotrophes et peuvent être trouvées dans presque tous les habitats aquatiques et même dans certains habitats terrestres (Lee, 1989). Bien qu'ils constituent un groupe phylogénétiquement assez jeune - ils

sont apparus il y a environ 180 millions d'années (Kooistra et al., 2003). Il y a une énorme diversité, avec environ 10 000 à 100 000 espèces différentes (Norton et al., 1996) dans environ 250 genres (Round et al., 2005).

Cette estimation assez large est due aux difficultés d'identification et de séparation des espèces de diatomées individuelles. Selon le concept d'espèce, les organismes qui s'accouplent entre eux appartiennent à la même espèce. Malheureusement, nos connaissances sur la sexualité des diatomées sont plutôt pauvres, car l'induction des stades de reproduction en culture échoue souvent (Chepurnov et al., 2004). La taxonomie des diatomées est donc principalement basée soit sur l'identification des séquences ribosomiques (Medlin et al., 1996), ou, plus classiquement, sur la morphologie et la forme des frustules, les parois cellulaires extracellulaires en silice.

Ces frustules, formées par deux valves qui s'emboîtent comme des boîtes de Pétri, sont souvent très ornementées et présentent des structures spécifiques à chaque espèce (Fig 3.10)

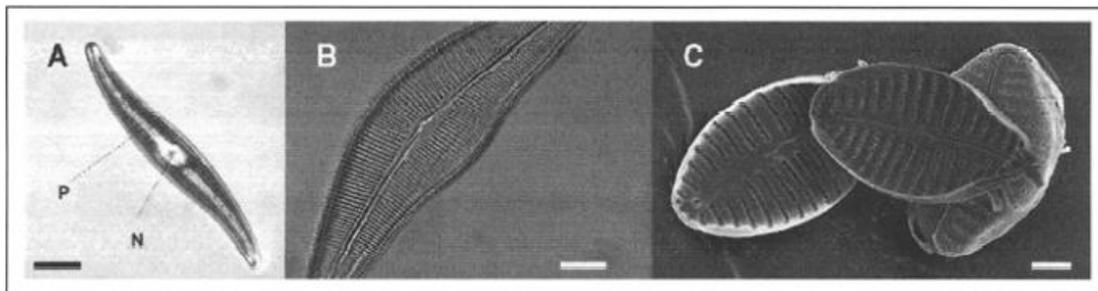


Figure 3.10 : Images de diatomées au microscope optique et électronique (Kroth, 2007).

- A : Cellule vivante de *Gyrosigma* sp. ; Les longues structures sombres représentent les plastides (P), le noyau (N) est situé au centre de la cellule, la barre d'échelle représente 16 μm .
- B : Structure de la valve de *Cymbella lanceolata* après nettoyage à l'acide sulfurique, la barre d'échelle représente 3 μm .
- C : Micrographie électronique à balayage des valves nettoyées de *Cymbella microcephala* montrant l'intérieur et la surface. La barre d'échelle représente 1 μm .

La capacité des diatomées à définir génétiquement ces structures les rend très intéressantes pour les applications nanotechnologiques (Drum et al., 2003). En raison de leur composition siliceuse, les frustules sont souvent bien conservées dans les gisements fossiles (Damste et al., 2004).

Environ la moitié de la production primaire nette annuelle mondiale dans les océans est due au phytoplancton, qui est dominé par les diatomées (Falkowski et al.,1998). Les diatomées produisent et représentent donc le principal apport dans le réseau alimentaire marin. Elles sont non seulement fortement impliquées dans la fixation du CO₂, mais aussi dans le cycle des silicates solubles en les intégrant dans les coquilles et en libérant des parties de celles-ci après décomposition au fond des océans (Bidle et al.,1999).

3.9. Utilisation de la diatomite

Les diatomées ont été utiles dans le passé à diverses fins, comme les applications médico-légales, l'exploration pétrolière et les études géologiques (Stoermer et al.,1999). En outre, les diatomées ont servi de surveillance biologique, car il existe un grand nombre d'espèces écologiquement sensibles.

Les diatomées ont trouvé une large application comme adsorbants dans les industries pétrolières, alimentaires et chimiques. Les poudres de diatomées sont d'excellents filtres et elles sont utilisées dans différents secteurs de l'industrie alimentaire pour la filtration grossière et fine (clarification). Elles possèdent une porosité élevée et une résistance chimique en milieu acide, n'ont aucun effet sur les propriétés physico-chimiques ni sur le goût et l'odeur du filtrat, et permettent de séparer non seulement les impuretés mécaniques mais aussi les particules colloïdales. Pour obtenir des poudres filtrantes de haute qualité, il faut utiliser des diatomites constituées principalement de squelettes entiers de diatomées avec une quantité minimale d'adjuvants d'argile et de sable, ainsi que d'inclusions organiques et d'oxyde de fer. En règle générale, les poudres de diatomées naturelles non traitées sont peu utiles comme matériaux de filtrage. Dans ce contexte, les propriétés filtrantes de filtration des diatomées sont améliorées par une calcination jusqu'à 1000°C. Au cours de ce processus, les impuretés organiques sont éliminées des pores et les modifications de volume accompagnant les transformations polymorphiques de l'oxyde de silicium augmentent en outre la porosité.

Les diatomites sont de bons filtres pour purifier les eaux potables et industrielles et peuvent être utilisées avec succès dans l'industrie atomique pour éliminer les substances radioactives des liquides, principalement l'isotope radioactif césium.

Les diatomites et les roches diatomées deviennent importantes en tant que supports de catalyseurs, et pourraient retenir le catalyseur déposé. Elles sont utilisées avec des sels de cuivre, de vanadium, de chrome, de nickel et autres dans l'oxydation de toluène, de l'anthracène, de l'alcool, etc, pour accélérer la polymérisation des hydrocarbures.

La diatomite est également utilisée dans le secteur de la construction comme charge pour les bétons d'isolation thermique.

Dans l'industrie chimique, les diatomites servent de matière première pour l'obtention de verre liquide. La grande dispersité et la porosité des particules de diatomées favorisent l'interaction avec l'oxyde ou l'hydroxyde de sodium.

Partie 02 : Partie expérimentale

Chapitre 04 : Caractérisation des colorants et de la diatomite utilisés

4.1. Caractéristiques des colorants utilisés

Deux colorants ont été utilisés dans cette étude, bleu basique 41 (BB41) et rouge basique 46 (BR46). Ils ont été fournis par l'entreprise de Textiles Divers d'Algérie (SPA "TDA"). Le tableau 4.1, donne les propriétés et les structures des deux colorants utilisés. Des solutions aqueuses mères (100 mg/L) des colorants ont été préparées dans de l'eau distillée.

Tableau 4.1 : Caractéristiques des deux colorants BB41 et BR46.

Le colorant BB41	
Nom selon I.C	Bleu basique 41
Formule brute	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2$
Formule semi-développée	
Nom selon l'IUPAC	2-[N-ethyl-4-[(6-methoxy-3-méthyl-1,3-benzothiazol-3-ium-2-yl) diaziny] anilino] ethanol.
Masse Molaire (g.mole ⁻¹)	482,57
λ_{max} (nm)	617
Le colorant BR46	
Nom selon I.C	Rouge basique 46
Formule brute	$C_{18}H_{21}BrN_6$
Formule semi-développée	
Nom selon l'IUPAC	N-benzyl-4-[(2,4-diméthyl-1,2,4-triazol-4-ium-3-yl) diaziny]-N-méthylaniline, bromide
Masse Molaire (g.mole ⁻¹)	401,3
λ_{max} (nm)	530

4.2. Caractérisation de la diatomite brute

4.2.1. Prélèvement et préparation des échantillons

La diatomite utilisée provient du gisement diatomique de Tahalait près de Sig (Mascara).

L'échantillon prélevé a subi les opérations suivantes :

- Un concassage des roches de diatomite dans un concasseur à percussion.
- Un broyage préliminaire au mortier.
- Un séchage dans l'étuve à une température de 115°C.
- Un broyage à l'aide d'un broyeur à boulets pendant 15min.

Enfin, un tamisage de la poudre de la diatomite brute obtenue à l'aide d'une série de tamis (Tamis de diamètre d'ouverture de 1mm, 630 μm , 400 μm , 315 μm , 250 μm , 200 μm , 160 μm).

Une granulométrie comprise entre 315 μm et 400 μm a été obtenue.

4.2.2. Caractérisation de la diatomite brute utilisée

4.2.2.1. Vue microscopique à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB)

Une observation microscopique d'un échantillon de la diatomite a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type Philips XL30 (figure 4.1).

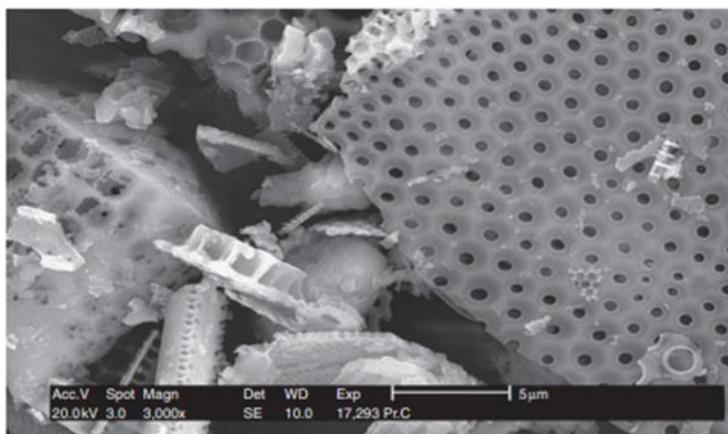


Figure 4.1 : Photo MEB de la poudre de la diatomite brute avec un agrandissement de 3000X (Meradi et al., 2015).

La photo MEB pour l'échantillon de diatomite a montré des structures poreuses avec plusieurs diamètres.

A partir de la figure 4.1, on remarque que les pores sont majoritairement de forme circulaire comme les nids d'abeilles, nous pouvons également voir la présence d'impuretés (Meradi et al., 2015).

4.2.2.2. Analyse infrarouge à transformée de Fourier FTIR de la diatomite brute

a. Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant d'identifier les sites actifs et les groupements fonctionnels présent sur la surface de la diatomite brute. L'analyse Infrarouge de la diatomite brute réalisée sur un spectrophotomètre à transformer de Fourier (FTIR) de marque Perkin Elmer Pye Unicam.SP3-300 est représentée par la figure 4.2.

Le spectre infrarouge se situe dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} .

La figure 4.2 montre le spectre infrarouge de la diatomite brute.

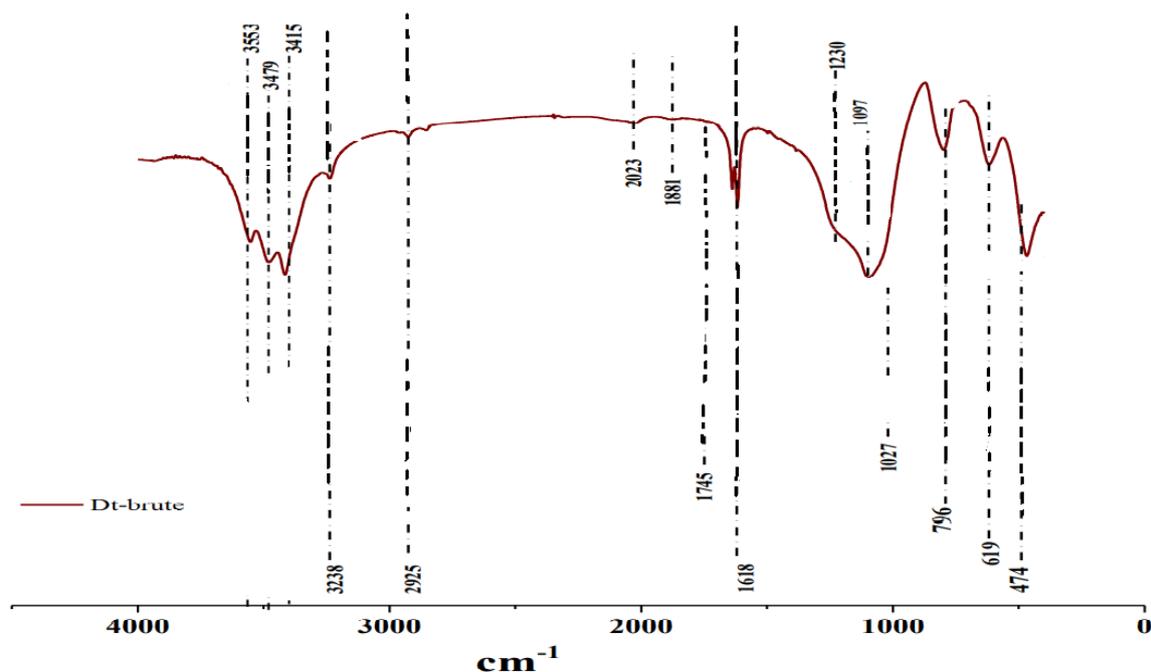
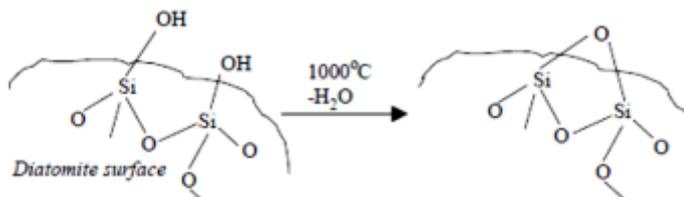


Figure 4.2 : Le spectre infrarouge de la diatomite brute (Radjai, 2014).

b. Analyse du spectre infrarouge de la diatomite

➤ Bande 1097 cm^{-1}

On remarque dans ce domaine, pour la diatomite naturelle, le pic intense en 1097 cm^{-1} est attribué aux vibrations asymétriques Si-O ($\nu\text{Si-O}$ stretching) concernant les ponts des groupes siloxanes qui compose les frustules de la diatomite comme la phase du quartz.



➤ Bandes 1230, 1881, 2023 cm^{-1}

Ces bandes sont assigné aux vibrations de C-O ($\nu\text{C-O}$ stretching) du carbonate du calcium (la phase calcite). L'intensité élevée de la bande située en 1230 cm^{-1} révèle la grande quantité du calcium dans l'échantillon (Diatomite – brute).

➤ Bande 1620 cm^{-1}

Elle reflète la vibration H-O-H ($\nu\text{H-O-H}$ bending) de l'eau retenue par la matrice de la silice de la diatomite.

➤ Bandes 619 ,796 cm^{-1}

Elles sont dues aux extensions de vibration asymétrique du Si-O-Si ($\nu\text{Si-O-Si}$ stretching).

➤ Bande 474 cm^{-1}

Elle est attribuée à la vibration de Si-O-Si ($\nu\text{Si-O-Si}$ bending).

➤ La bande 3415 cm^{-1}

Cette bande correspond à la vibration de O-H ($\nu\text{O-H}$ stretching) aux molécules d'eau adsorbées.

➤ Bandes :3238, 3479, 3553 cm^{-1}

Elles sont attribuées aux vibrations des groupements Si-OH et Al-OH (stretching).

➤ Bande 3414 cm^{-1}

Cette bande est associée à la bande d'hydrogène monomérique présente sur la surface. Due probablement aux interactions avec les phases oxydes.

4.2.2.3. Analyse thermogravimétrique et la calorimétrie à balayage différentiel (TGA-DSC) de la diatomite brute

L'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie à balayage différentiel (TGA-DSC) ont été réalisées à l'aide d'un instrument entièrement informatisé Netzsch STA 409 PC TGA-DSC simultané. Environ 10 mg de poudre de diatomite brute a été placée dans un creuset en Al_2O_3 pour l'analyse simultanée de la TGA-DSC, et a été chauffée à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de la température ambiante à 1100°C dans un environnement d'air statique.

Les résultats des analyses simultanées TGA-DSC pour l'échantillon de diatomite brute sont présentés dans la Figure 4.3.

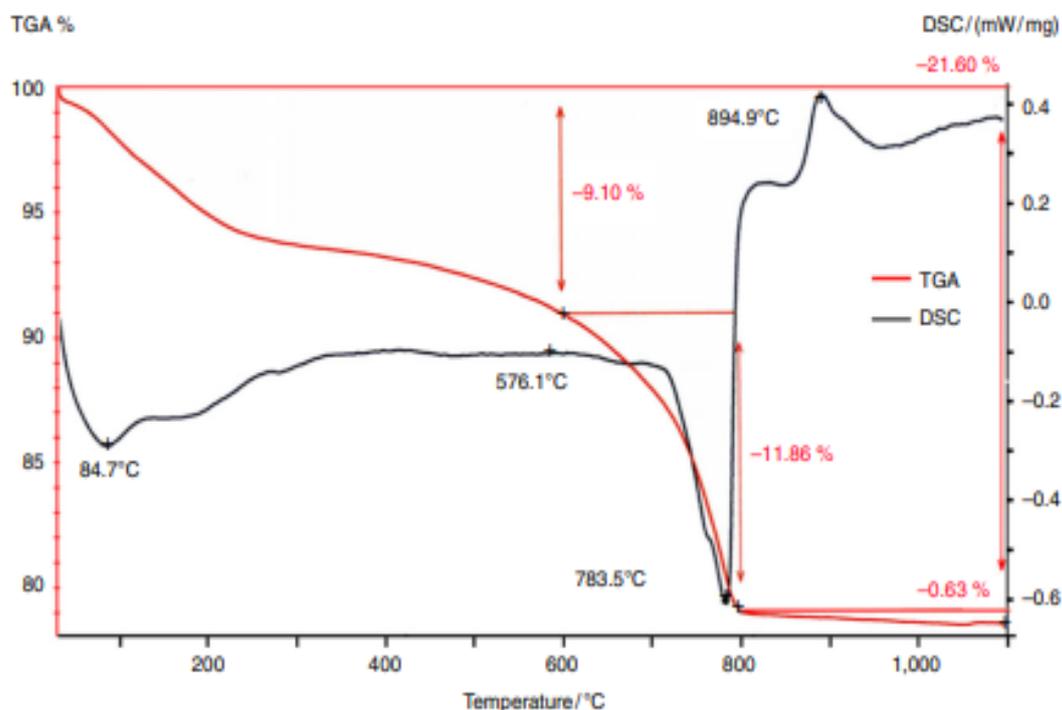


Figure 4.3 : Analyse thermique simultanée TGA-DSC pour la diatomite brute (Meradi et al., 2015).

Les résultats de la courbe de l'analyse gravimétrique thermique de l'échantillon, indiquent la perte de masse lors de l'augmentation de la température et ont révélé que la diatomite a quatre

pertes de masse : la première perte (environ 5 %) entre la température ambiante et 200°C, la deuxième perte de masse (environ 4,10 %) dans la plage de température allant de 200 à environ 600°C, la troisième perte (environ 11,81 et 6 %) dans la gamme de 600 à 800°C et la dernière perte (environ 0,63%) dans la plage de 800 à 1100°C.

Les résultats des mesures de la DSC sur la diatomite indiquent que lorsque la température est augmentée, plusieurs réactions endothermiques et exothermiques ont lieu.

Celles-ci sont clairement détectées par les fluctuations du graphique de la figure 4.3.

Nous pouvons voir sur le spectre DSC trois pics endothermiques à 84,7, 576,1 et 783,5°C, et un pic exothermique à 894,9°C. Le pic endothermique centré à 84,7°C et un épaulement autour de 165°C a été attribué à la perte d'eau absorbée sur la diatomite brute.

Le petit pic à 576.1°C pourrait être dû à la transformation du quartz. Le grand pic endothermique à 783.5°C a été attribué à la formation de ponts siloxane résultant de la déshydroxylation de groupes silanol isolés sur la surface interne de la diatomite qui correspond à la perte maximale de masse (20.96%). À 894,9°C, on peut voir un pic exothermique causé par la cristallisation. La direction exothermique est indiquée le long de l'axe vertical. Généralement, le quartz est connu pour donner une réaction endothermique entre 565°C et 575°C, dans la figure 4.3, le pic endothermique à 576.1°C est très bas à cause de la structure amorphe. Ces courbes peuvent également être utilisées dans la détermination de la température optimale dans le processus de calcination des flux pour éliminer les impuretés.

4.2.2.4. Analyse par Fluorescence aux rayons X (XRF)

La composition chimique réalisée par X Ray Fluorescence (XRF) est présentée dans le tableau 4.2 ci-dessous pour l'échantillon de la diatomite brute (Meradi et al., 2015).

Tableau 4.2 : Résultats de l'analyse par Fluorescence aux rayons X (Meradi et al., 2015).

Composé	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	K_2O	Al_2O_3	Na_2O	P.A.F
Wt(%)	2,15	1,19	73,4	0,027	13,58	0,78	3,15	0,002	5,721

P.A.F : Perte aux feux.

Wt (%) : pourcentage en poids.

Les valeurs du tableau 4.2 montrent que la composition chimique de la diatomite brute est principalement composée de SiO₂ (structure amorphe et cristalline) avec des impuretés ajoutées de Fe, Al, Ca, Mg, Na, K.

4.2.2.5. Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X (Rouahna,2008), constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des propriétés structurales des matériaux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX, donc cette technique permet d'identifier la pureté (Khalighi et al., 2014), et la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse par diffraction aux rayons X de la phase préparée a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie CuK α) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA). Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin\theta \quad (4.1)$$

avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d : La distance interreticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°. L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction aux rayons X (Rouahna, 2008).

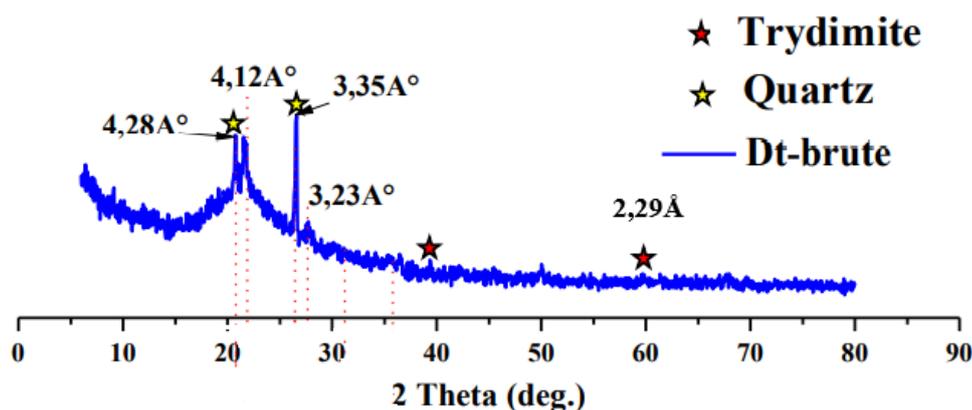


Figure 4.4 : Diagrammes DRX de diatomite brute (Radjai, 2014).

D'après la figure 4.4, la structure amorphe de la diatomite brute est vue essentiellement dans la section entre 18 ° et (30°) 2θ. Une large bande centrée au (21.8°) 2θ (4,12 Å), caractérise le SiO₂ amorphe. Ce seul pic suggère que le SiO₂ est le principal constituant de la diatomite brute.

Le diffractogramme montre que les pics principaux dans l'échantillon de la diatomite correspondent à la cristobalite (SiO₂), calcite (CaCO₃), la tridymite (Fe₂O₃) et la faible quantité de quartz. Les pics observés autour de d = 4.12 Å, 3.23 Å, sont affectés à la cristobalite (Svetlana Ivanova, 2004). L'échantillon contient également de la tridymite (2.29 Å), et de quartz caractérisé par des réflexions au voisinage de 4.28 Å, 3.35 Å, (Gómez et al, 2014). Des résultats similaires ont également été signalés par plusieurs auteurs (Du et al, 2011 ; Wang et al, 1991 ; Zhu et al, 2011).

4.2.2.6. Méthodes BET (Brunauer, Emmet et Teller)

a. Principe de la BET

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondant aux hypothèses suivantes :

- ✓ L'adsorption est localisée sur des sites définis.
- ✓ La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide.
- ✓ Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables.
- ✓ A partir de la deuxième couche, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction.

L'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est :

$$0.05 < \frac{P}{P_0} < 0.35 \quad (4.2)$$

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation texturale des matériaux.

La surface spécifique de la diatomite a été déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77K).

Des molécules d'azote, donc de dimension moléculaire connue, s'adsorbent à la surface des solides en couche monomoléculaire. En déterminant le nombre des molécules nécessaires pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique SBET (m^2/g) du matériau.

Les mesures texturales (les isothermes d'adsorption) sont effectuées à l'aide d'un appareil Clouter Sa3100.

Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés sous vide pendant 12 h à 120°C.

Une surface spécifique de 4,6 m^2/g a été obtenue par la méthode BET sur une diatomite brute.

Par ailleurs, le tableau 4.4, rassemble quelques valeurs de surface spécifiques de différentes diatomites à des travaux antérieurs.

Tableau 4.3 : Surface spécifique relative à quelques travaux sur la diatomite.

Type de diatomite	Traitement	Surface spécifique m ² /g	Références
Diatomite jordanienne	Aucun	27,80	Al-Ghouti et al., 2003
Diatomite jordanienne	Purification	33	Shawabkeh et al., 2003
Diatomite Iranienne	Aucun	7,5	Khalighi Sheshdeh et al., 2014
Diatomite Iranienne (Tabriz)	NiSO ₄ et NaOH [1M]	28,45	
Diatomite de Eagle- Picher	Aucun	1,4	Hongwen et al., 2010
Diatomite de Eagle- Picher	Modifié par les nanotubes de carbone dispersés	210,3	

4.2.2.7. Le pH de point de charge nulle (pH_{zpc})

La charge du point zéro est le pH auquel la charge de surface externe d'une particule est nulle, c'est-à-dire que le nombre de centres chargés positivement est égal au nombre de centres chargés négativement (Kosmulski, 2009). Ce paramètre est très important pour comprendre les phénomènes et les propriétés d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption.

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{zpc} est d'utiliser la méthode de dérive du pH (Rivera-Utrilla et al., 2001) qui consiste à ajouter 0,05 g de diatomite brute à une solution de 50 mL de NaCl (0,01 N) et à 50 mL d'eau distillée (sans NaCl), dont le pH initial a été mesuré et ajusté avec des solutions de HCl 0,1 N ou de NaOH 0,1 N.

Après une agitation de 24 h à la température ambiante de 22°C, le pH final de la solution a été mesuré.

Les résultats obtenus de pH_f en fonction de pH_i pour la diatomite brute sont représentés par les figures 4.5 et 4.6.

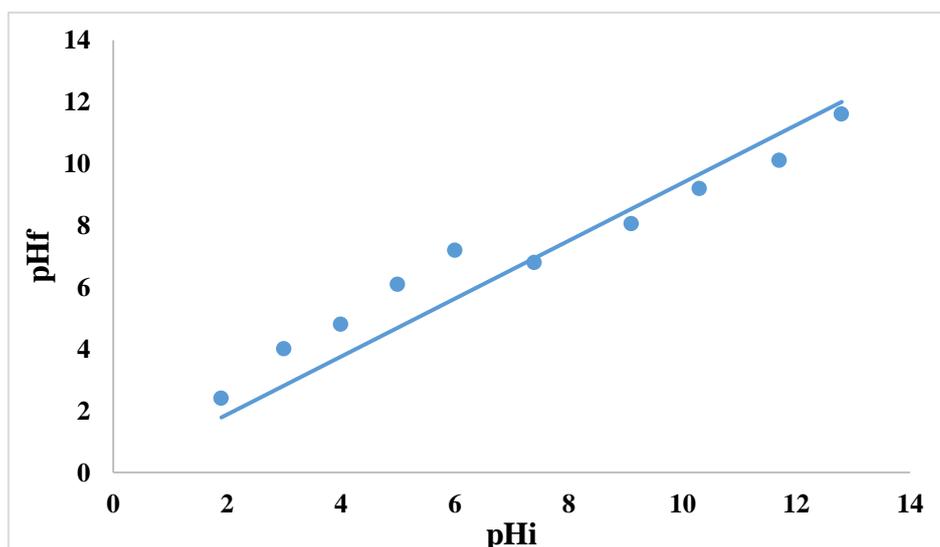


Figure 4.5 : Graphe montrant le point isoélectrique de la diatomite brute avec l'eau distillée (Radjai, 2014).

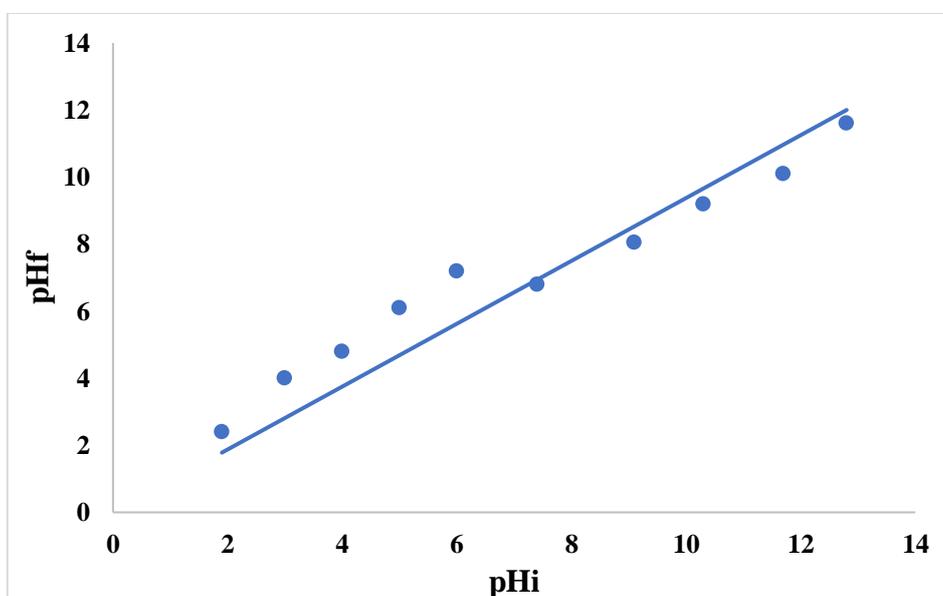


Figure 4.6 : Graphe montrant le point isoélectrique de la diatomite en présence de NaCl à 0.1M (Radjai, 2014).

Le tableau 4.4 donne les différentes valeurs obtenues du pH_{Zpc} de la diatomite brute.

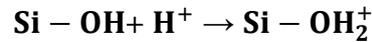
Tableau 4.4 : Valeurs de pH_{Zpc} de la diatomite brute sans ou en présence de NaCl.

Matériau	pH_{Zpc}	
	NaCl [0.1 M]	Eau distillée
Diatomite-brute	6,9	7,2

D'après les figures 4.5, 4.6, nous remarquons que les domaines de pH sont divisés en trois parties distinctes :

Lorsque le milieu est acide, le $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Zpc}}$

Les sites superficiels Si-OH captent un ion hydrogène selon la réaction suivante :



Donc la surface acquiert une charge positive, un maximum de cette charge est observé pour un $\text{pH} < 6,9$ pour la diatomite brute.

➤ **Lorsque Le $\text{pH} = \text{pH}_{\text{Zpc}} = 6,9$**

Les proportions en $\text{Si} - \text{OH}_2^+$ et $\text{Si} - \text{O}^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N).

➤ **Lorsque le milieu est basique, le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{Zpc}}$**

Les sites superficiels Si-OH libèrent des protons selon la réaction suivante :



Donc la surface a une charge négative.

4.2.2.8. Mesure de la masse volumique de la diatomite brute

La masse volumique réelle représente la masse de la diatomite par unité de volume. Elle est calculée à l'aide de l'équation (4.3) suivante :

$$\rho_{\text{réel}} = \frac{m_1 - m_0}{V_0 - V_{al}} \quad (4.3)$$

Quant à la masse volumique apparente (le rapport entre la masse de l'adsorbant et le volume du pycnomètre). Elle est calculée à partir de l'équation (4.4) suivante :

$$\rho_{\text{apparente}} = \frac{m_1 - m_0}{V_0} \quad (4.4)$$

ρ_{al} : représente la masse de l'alcool par unité de volume et elle est déterminée par l'équation (4.5) suivante :

$$\rho_{al} = \frac{m_{al}}{V_{al}} \quad (4.5)$$

avec

m_0 : la masse du pycnomètre vide (g).

V_0 : le volume du pycnomètre (25mL)

V_{al} : le volume de l'alcool.

m_1 : la masse du pycnomètre rempli avec l'adsorbant (la diatomite brute) (g).

m_2 : la masse du pycnomètre rempli avec l'adsorbant et l'alcool (g).

m_{al} : la masse de l'alcool (g).

Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau 4.5 ci-dessous.

Tableau 4.5 : Mesure de la masse volumique réelle

m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_{al} (g)	V_{al} (cm ³)	$\rho_{apparente}$ (g. cm ⁻³)	$\rho_{réel}$ (g. cm ⁻³)
15,0167	27,3958	43,5908	16,195	20,53	0,4952	2,77

La masse volumique réelle de la diatomite brute obtenue est de l'ordre de 2,77 g. cm⁻³.

4.2.2.9. Mesure du taux d'humidité

Le taux d'humidité est déterminé par la mesure de la variation de masse après séchage à 115°C et évaporation de l'eau contenu dans l'échantillon. On calcule le taux d'humidité avec la formule (4.6) suivante :

$$\% H = \frac{m_0 - m}{m_0} \% \quad (4.6)$$

avec

m_0 : masse de la diatomite brute avant séchage à 115°C (g).

m : masse de la diatomite après séchage à 115°C (g).

Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de 14.65 %.

4.2.2.10. Mesure de la teneur en carbonate de calcium

La teneur en CaCO_3 d'un échantillon de roche, de sédiment, de sol ... est mesurable par calcimétrie. L'appareillage le plus fréquemment utilisé est le calcimètre de Bernard.

Il existe plusieurs types de montages d'un calcimètre.

Le montage est indiqué sur la figure 4.7 ci-dessous :

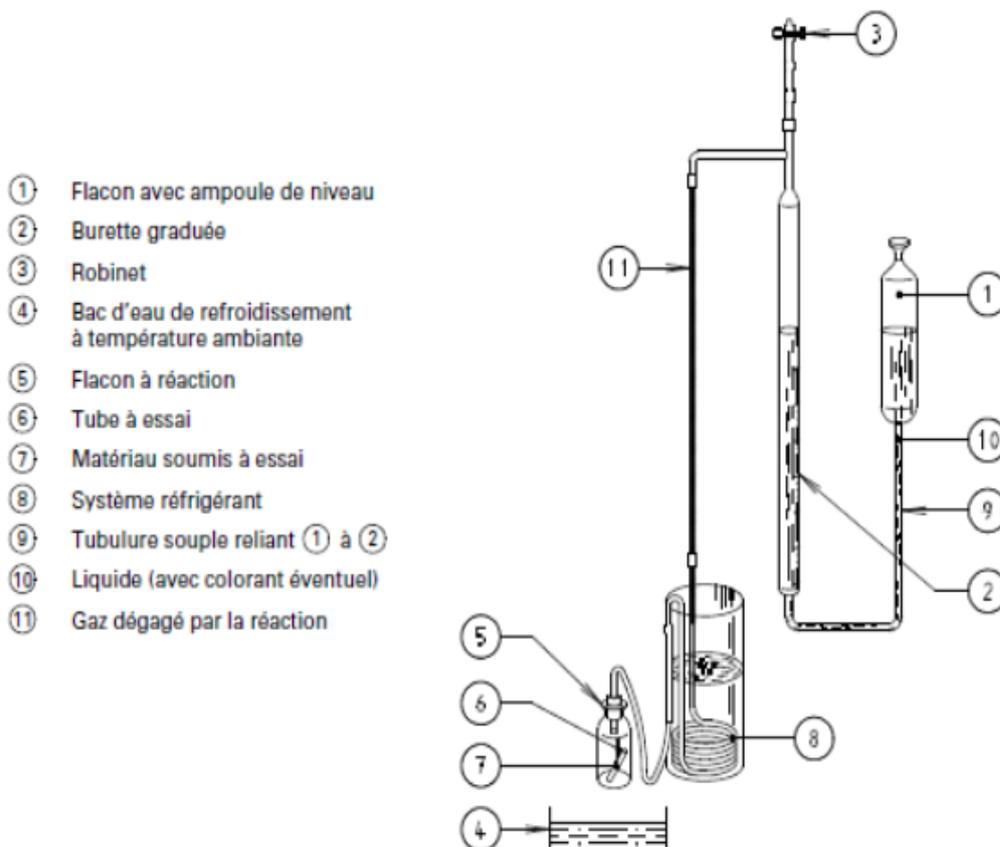


Figure 4.7 : Montage d'un calcimètre selon la norme NF P 94-048 (Radjai, 2014).

Il existe un autre montage possible du calcimètre de Bernard sans le système réfrigérant, en utilisant une solution d'eau salée à saturation. Le montage est illustré par la figure 4.8 ci-dessous.

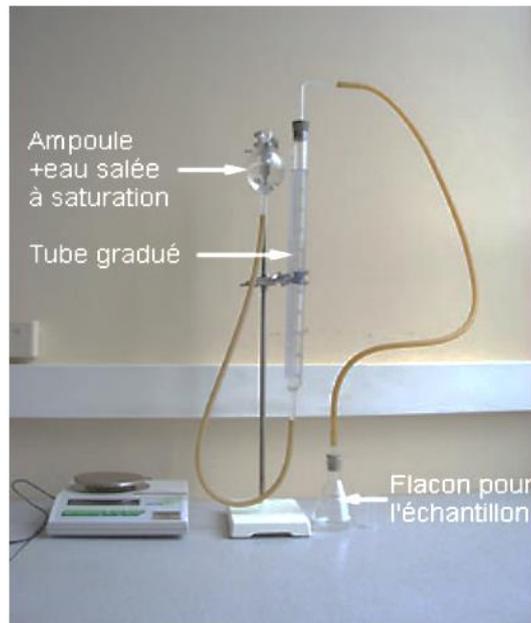


Figure 4.8 : Montage d'un calcimètre de Bernard avec eau salée à saturation (Radjai, 2014).

La teneur en carbonates de l'échantillon étudié est déterminée par la formule (4.7) suivante :

$$T(\text{CaCO}_3) = \frac{m_t \cdot V_{\text{Ech}}}{m_{\text{Ech}} \cdot V_t} \times 100 \% \quad (4.7)$$

avec

m_t : masse (0.25g) de la poudre de CaCO_3 pur.

m_{Ech} : masse (2.5 g) de l'échantillon à étudier.

V_{Ech} : Volume de CO_2 dégagé de l'échantillon à étudier.

V_t : Volume de CO_2 dégagé de l'échantillon témoin (carbonate pur).

La teneur en carbonates (CaCO_3) obtenue est de l'ordre de 28.69 %.

Le tableau 4.6, récapitule les principales caractéristiques physico-chimiques de la diatomite brute utilisée.

Tableau 4.6 : Principales Caractéristiques physico-chimiques de la diatomite brute.

Caractéristique	Valeur
Granulométrie (μm)	$315 \mu\text{m} < d_p < 400 \mu\text{m}$.
Surface spécifique (m^2/g)	4,6
pH_{zpc}	6,9
Masse volumique réelle (g/cm^3)	2,77
Taux d'humidité (%)	14,65
La teneur en carbonate de calcium (%)	28,69

**Chapitre 05 : Adsorption de colorants
et de mélange de colorants sur la
diatomite brute**

5. Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

5.1. Adsorption des colorants BR46 et BB41 sur la diatomite

L'objectif, de notre étude est de tester la capacité sorptionnelle de la diatomite brute vis-à-vis de deux colorants considérés comme des polluants émergents présents dans l'eau, il s'agit de : BR46 et BB41. Après adsorption sur la diatomite, les concentrations résiduelles de l'adsorbat en solution aqueuse sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque EZ Swing 3K.

Les concentrations des colorants BB41 et BR46 sont mesurées à des longueurs d'onde de 617 nm et 530 nm respectivement.

5.1.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

À la longueur d'onde maximale pour chaque colorant, λ_{\max} , une courbe d'étalonnage a été établie en utilisant un spectrophotométrie UV-Visible.

La courbe d'étalonnage représentant la concentration d'une série de solutions obtenues par dilution de la solution mère ($C_0 = 100$ mg/L), dont nous avons mesurés les absorbances relatives aux colorants BB41 et BR46.

L'absorbance relative au colorant BB41 en fonction de la concentration en BB41 est représentée par les figures 5.1 ci-dessous.

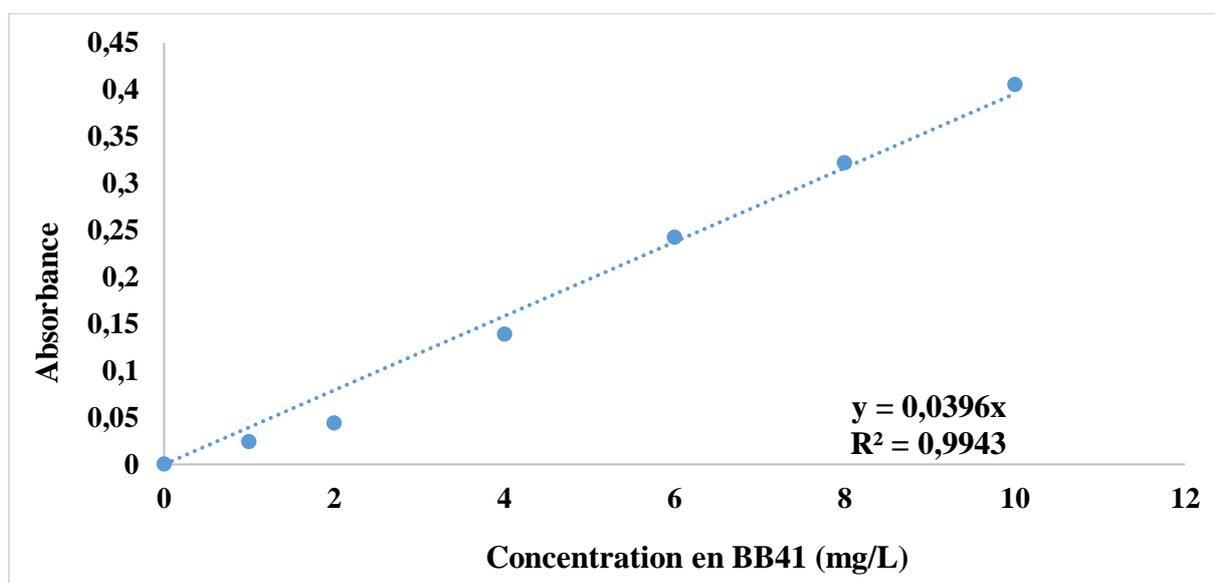


Figure 5.1 : Courbe d'étalonnage du colorant BB41.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

L'absorbance relative au colorant BR46 en fonction de la concentration en BR46 est représentée par les figures 5.2 ci-dessous.

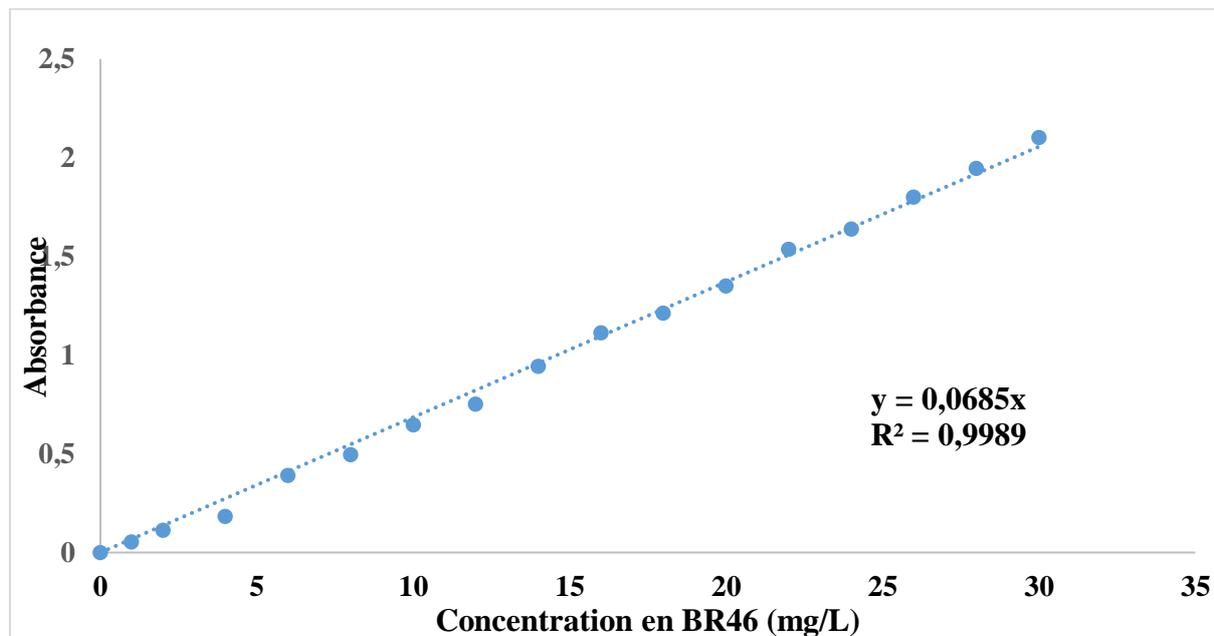


Figure 5.2 : Courbe d'étalonnage du colorant BR46.

5.1.2. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption des deux colorants BB41 et BR46 sur la diatomite ont été réalisés en mode batch.

Une masse de diatomite (m) préalablement séchée est mise en contact avec un volume de 100mL d'une solution de concentration connue respectivement.

Cette solution est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique afin d'homogénéiser le mélange solide liquide pendant un certain temps. L'adsorption est réalisée à la température ambiante ($22 \pm 1^\circ\text{C}$). Après un temps d'agitation précis l'adsorbant a été filtrée en utilisant une centrifugeuse à une vitesse de 3000 tours / min pendant 15 min. Pour éliminer toutes les particules en suspension de la diatomite brute, une filtration par filtre à seringue des solutions limpides a été effectuées avant les analyses par spectrophotomètre UV-visible.

5.1.3. Cinétique d'adsorption des deux colorants BR46 et BB41 sur la diatomite

5.1.3.1. Détermination du temps d'équilibre

Notre objectif est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les conditions opératoires adoptées sont les suivantes :

- Concentration initiale de l'adsorbat $C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$.
- Volume de la solution de chaque colorant $V=100 \text{ ml}$.
- Concentration de l'adsorbant : $C_b = 1 \text{ g.L}^{-1}$.
- Temps de contact 't' variant de 5 à 180 min.
- pH=7 pour les solutions de colorant BR46 ou BB41.
- pH=9 après l'ajout de la diatomite dans la solution de colorant.
- Vitesse d'agitation est de 400 tr/min.
- Température ambiante $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$.

La quantité du colorant adsorbée à l'instant t est calculée à partir de l'équation (5.1)

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_b} \quad (5.1)$$

Avec :

- q_t : La quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t (mg.g^{-1}).
- C_0 : La concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}).
- C_t : La concentration de l'adsorbat à l'instant t (mg.L^{-1}).
- C_b : La concentration de l'adsorbant (g.L^{-1}).

La figure 5.4 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour une concentration initiale de 50 mg.L^{-1} en colorant BB41.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

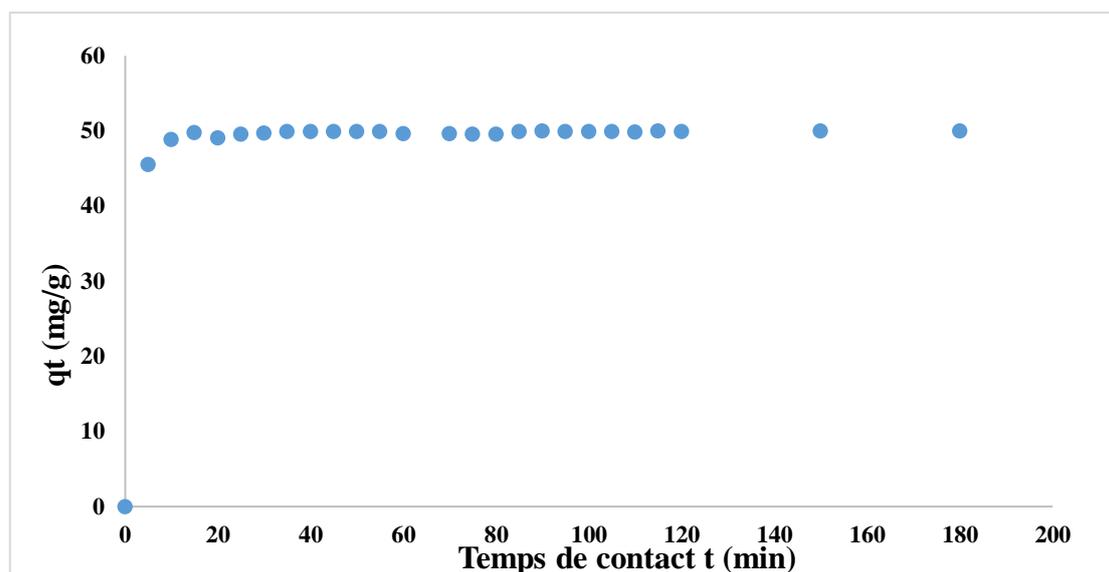


Figure 5.3 : Cinétique d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.

La figure 5.3, montre une adsorption rapide pendant les cinq premières minutes. Par la suite, le phénomène tend vers un palier.

L'augmentation rapide de la quantité adsorbée, au début, est due à la disponibilité instantanée des sites libres sur la surface de l'adsorbant. Après les cinq premières minutes de contact, nous remarquons un ralentissement de la cinétique. Ceci est dû probablement à la saturation des sites d'adsorption.

Selon les résultats obtenus, le temps d'équilibre d'adsorption de BB41 sur la diatomite brute est de 15min. La quantité adsorbée à l'équilibre vaut 47,69 mg/g.

La figure 5.4 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour une concentration initiale de 50 mg. L⁻¹ en colorant BR46.

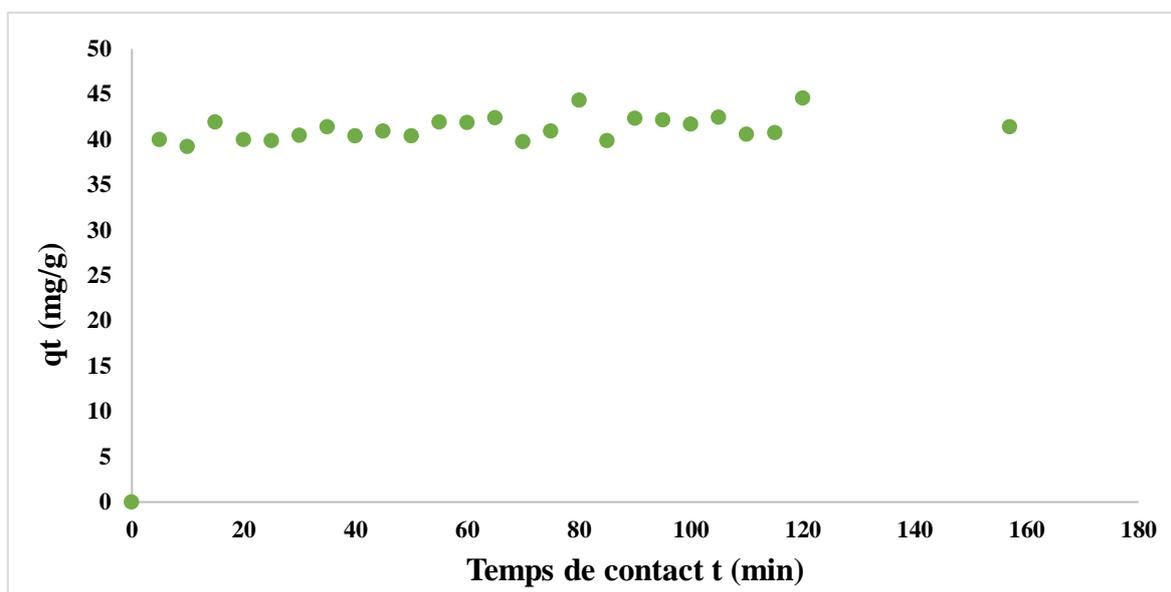


Figure 5.4 : Cinétique d’adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.

La figure 5.4, montre une adsorption rapide lors des 5 premières minutes. Par la suite, l’adsorption tend vers un palier.

L’augmentation rapide de la quantité adsorbée, au début, est due à la disponibilité instantanée des sites libres sur la surface de l’adsorbant. Après les cinq premières minutes de contact, nous remarquons un ralentissement de la cinétique. Ceci est dû probablement à la saturation des sites d’adsorption.

Selon les résultats obtenus, les temps d’équilibre d’adsorption de BB41 et de BR46 sur la diatomite brute sont de l’ordre de 15min et les quantités adsorbées à l’équilibre sont données dans le tableau (5.1) respectivement.

Le tableau 5.1, illustre les quantités adsorbées à l’équilibre pour les deux colorants BB41 et BR46.

Tableau 5.1 : Quantités adsorbées à l’équilibre pour les deux colorants BB41 et BR46.

Colorant	BB41	BR46
q_e (mg.g ⁻¹)	47,69	39,68

5.1.3.2. Modélisation de la cinétique d’adsorption

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre (2.5) et pseudo-seconde ordre (2.6) ont été utilisés pour évaluer la cinétique d’adsorption des deux colorants BR46 et BB41 sur la

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

diatomite. Les résultats obtenus, en utilisant la régression non linéaire de Levenberg Marquardt (Marquardt, 1963) pour les systèmes solides-liquides étudiés, sont illustrés par les courbes des figures 5.5 et 5.6.

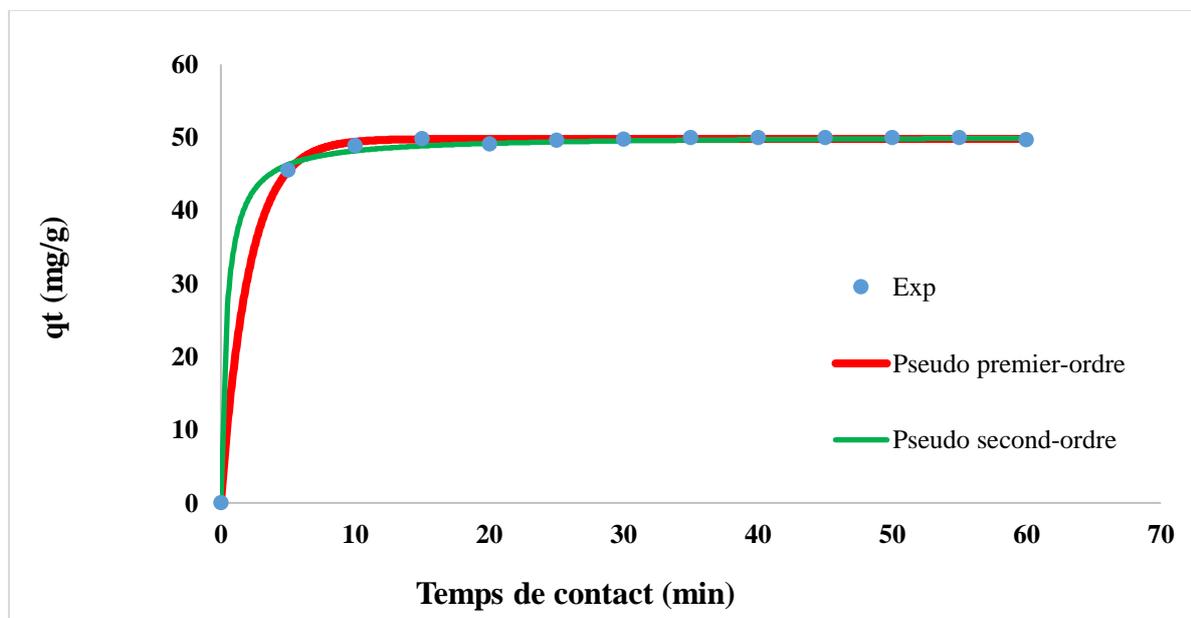


Figure 5.5 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.

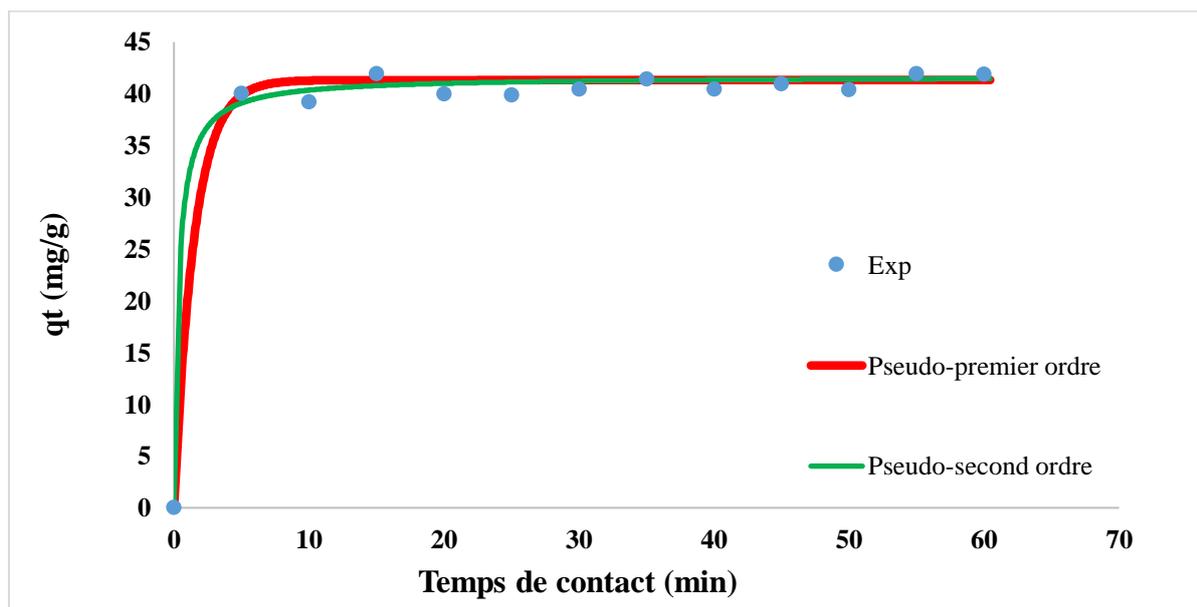


Figure 5.6 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.

Les paramètres cinétiques déterminés à l'aide de la régression non linéaire sont regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Paramètres cinétiques des deux modèles théoriques.

Modèle	Pseudo-premier ordre	Pseudo-second ordre
Colorant	BB41	
Paramètres	$K_1 (min^{-1})=0,4857$	$K_2(g.mg^{-1}min^{-1}) =2,334$
$q_e (mg.g^{-1})$	49,79	50,23
R^2	0,9994	0,9989
RMSE	0,2423	0,3375
Colorant	BR46	
Paramètres	$K_1(min^{-1})=0,016$	$K_2(g.mg^{-1}min^{-1}) =0,073$
$q_e (mg.g^{-1})$	41,33	41,68
R^2	0,9753	0,9782
RMSE	1,3143	1,2363

D'après les résultats du tableau 5.2, le modèle du pseudo-premier ordre décrit au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption du BB41. En revanche, l'adsorption BR46 suit le modèle du pseudo-second ordre.

5.1.4. Isotherme d'adsorption

Les isothermes de Langmuir et Freundlich à l'équilibre d'adsorption ont été étudiées et les paramètres caractéristiques pour chaque isotherme ont été déterminés.

Pour l'obtention de l'isotherme d'adsorption des colorant BB41 et BR46 sur la diatomite, différentes concentrations de solutions des deux colorants ont été mises en contact avec une masse déterminée de l'adsorbant sous les conditions opératoires ci-dessous :

- Concentration initiale de l'adsorbat BB41 allant de 5 à 220 mg.L⁻¹.
- Concentration initiale De l'adsorbat BR46 allant de 5 à 100 mg.L⁻¹.
- Concentration de l'adsorbant : $C_b= 1g.L^{-1}$.
- Volume de la solution de chaque colorant $V=100$ ml.
- pH=9.
- Temps de contact $t = 30min$.
- Vitesse d'agitation de 400 tr/min.
- Température $T = 22 \pm 1^{\circ}C$.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

L'isotherme d'adsorption des deux colorants sur la diatomite obtenue expérimentalement est représentée par les figures 5.7 et 5.8.

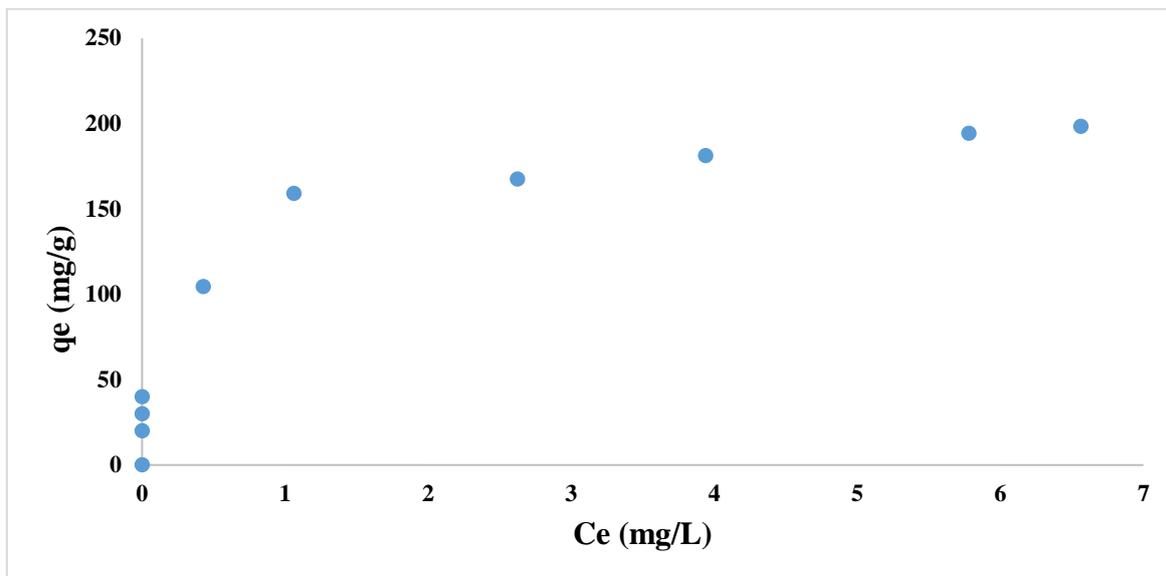


Figure 5.7 : Isotherme d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.

La figure 5.7 indique que l'isotherme d'adsorption de BB41 sur la diatomite brute est de type L. La quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite de l'ordre de 198,25 mg/g qui se traduit par un palier horizontal sur la courbe d'isotherme ce qui signifie que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

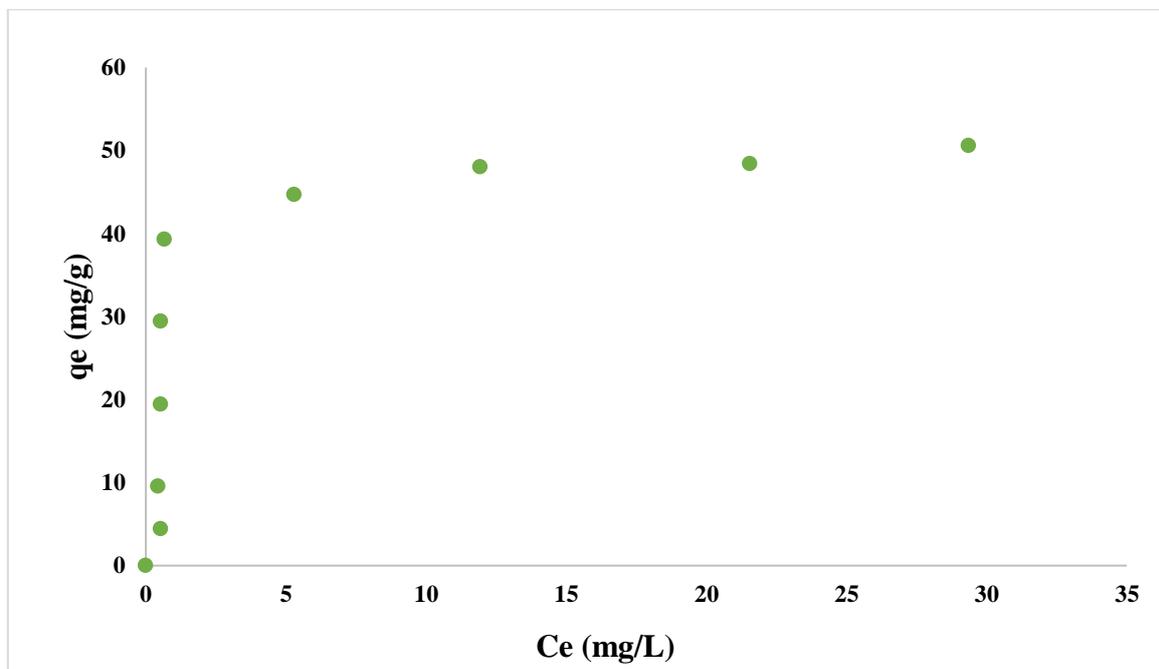


Figure 5.8 : Isotherme d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

La figure 5.8 indique que l'isotherme d'adsorption de BR46 sur la diatomite brute est de type L. La quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale limite de l'ordre de 50,64 mg/g qui se traduit par un palier horizontal sur la courbe d'isotherme ce qui signifie que l'adsorption est de type mono-moléculaire.

De nombreux modèles cités dans la littérature ont permis de modéliser l'isotherme d'adsorption. Pour cette étude, quatre modèles ont été choisis : le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, le modèle de Sips, le modèle de Toth.

Les figures 5.9 et 5.10 mets en évidence les différents modèles de l'isotherme d'adsorption respectivement pour les deux colorants BB41 et BR46.

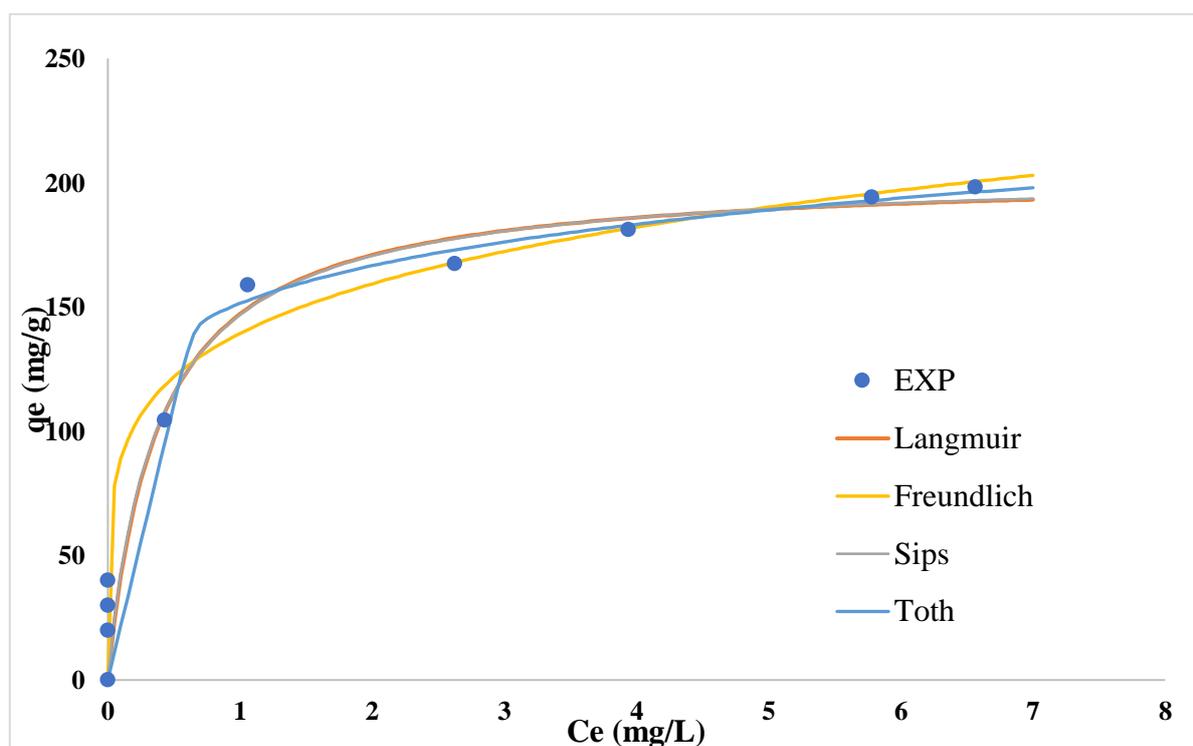


Figure 5.9: Modélisation de l'isotherme d'adsorption du colorant BB41 sur la diatomite.

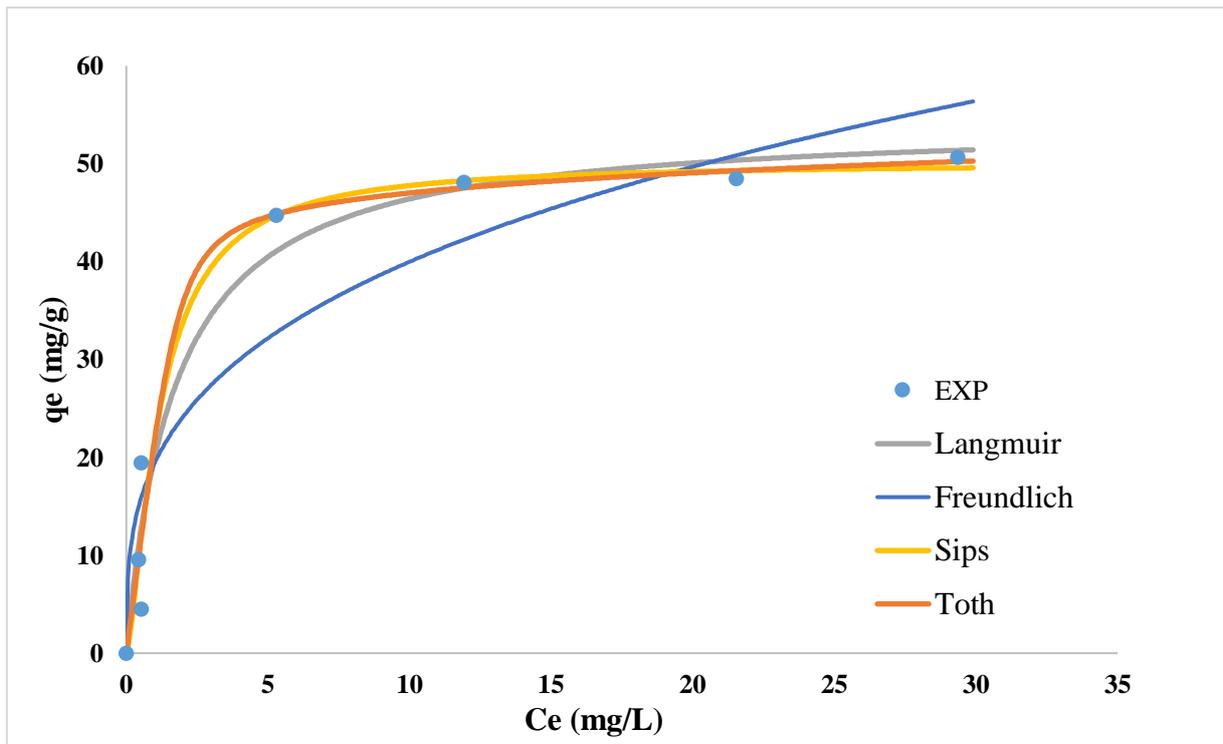


Figure 5.10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du colorant BR46 sur la diatomite.

Aussi le tableau 5.3 résume les différents paramètres pour les quatre modèles d'isothermes.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

Tableau 5.3 : Paramètres des modèles Langmuir, Freundlich, Sips et Toth.

Colorant	BB41			
Modèle	Langmuir	Freundlich	Sips	Toth
Paramètres	$K_L (L.mg^{-1}) = 2,75$	$K_F \left(mg^{1-\frac{1}{n}}.L^{-1}.g^{-1} \right) = 139,2$	$a_S (L.mg^{-1})^{\frac{1}{n_S}} = 3,52$	$K_t (L.mg^{-1}) = 1,555$
		N=5,06	$n_S = 0,806$	t=19,94
$q_m (mg.g^{-1})$	200,62		192,73	196,42
R ²	0,9355	0,9295	0,9357	0,7043
RMSE	21,12	22,08	22,7633	22,6144
Colorant	BR46			
Paramètres	$K_L (L.mg^{-1}) = 0,5827$	$K_F (L.mg^{-1}) = 19,43$	$a_S (L.mg^{-1})^{\frac{1}{n_S}} = 1,427$	$K_t (L.mg^{-1}) = 0,5285$
		N=3,19	$n_S = 1,29$	t=3,42
$q_e (mg.g^{-1})$	54,38		49,59	42,61
R ²	0,961	0,886	0,967	0,9677
RMSE	4,651	7,986	4,667	5,215

D'après les valeurs du tableau 5.3, le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour décrire l'adsorption des deux colorants BB41 et BR46 sur la diatomite (coefficient de corrélation R² plus élevé avec RMSE faible) par rapport aux modèles de Toth, de Sips et de Freundlich. En effet, La corrélation avec le modèle de Langmuir suppose la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant et tous les sites d'adsorption sont équivalents. Les interactions entre les molécules adsorbées sur la surface sont nulles ou négligeables (Laximi et Ahmazzaman, 2010 ; Nanseu-Njik et al., 2010 ; Saeed et al., 2010).

5.2. Adsorption de mélange de colorants

Après avoir étudié l'adsorption de chaque colorant sur la diatomite brute, on s'est intéressé dans ce qui suit au mélange des deux colorants utilisés à savoir le BB41 et le BR46. A cet effet, 18 mélanges ont été préparés à des concentrations différentes.

Les essais d'adsorption du mélange des deux colorants BB41 et BR46 sur la diatomite ont été réalisés en mode batch.

Une masse de diatomite ($C_b = 1 \text{ g.L}^{-1}$) préalablement séchée est mise en contact avec un volume de 200mL d'une solution de concentration connue des deux colorants.

L'ensemble adsorbant et mélange de colorants est agité à l'aide d'un agitateur magnétique (400 tr/min) pendant une durée de 30min. Après ce temps de contact l'échantillon a subi une centrifugation à une vitesse de 3000 tours / min pendant 15 min.

Pour éliminer toutes les particules en suspension de la diatomite brute, une filtration par filtre à seringue des solutions limpides a été effectuée avant les analyses par spectrophotomètre UV-visible.

Les essais d'adsorption ont été réalisés à la température ambiante ($22 \pm 1^\circ\text{C}$).

Les tableaux 5.4 et 5.5 rassemblent les résultats des essais d'adsorption obtenus correspondant aux différentes proportions des colorants dans chaque mélange.

Pour les deux colorants BB41, BR46, les longueurs d'onde sont respectivement 530nm et 617nm.

Afin de calculer les concentrations résiduelles, les courbes d'étalonnage de chaque colorant correspondant aux deux longueurs d'ondes (530nm et 617nm) ont été préalablement établies.

La figure 5.11 représente la courbe d'étalonnage du colorant BB41 pour une longueur d'onde ($\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$).

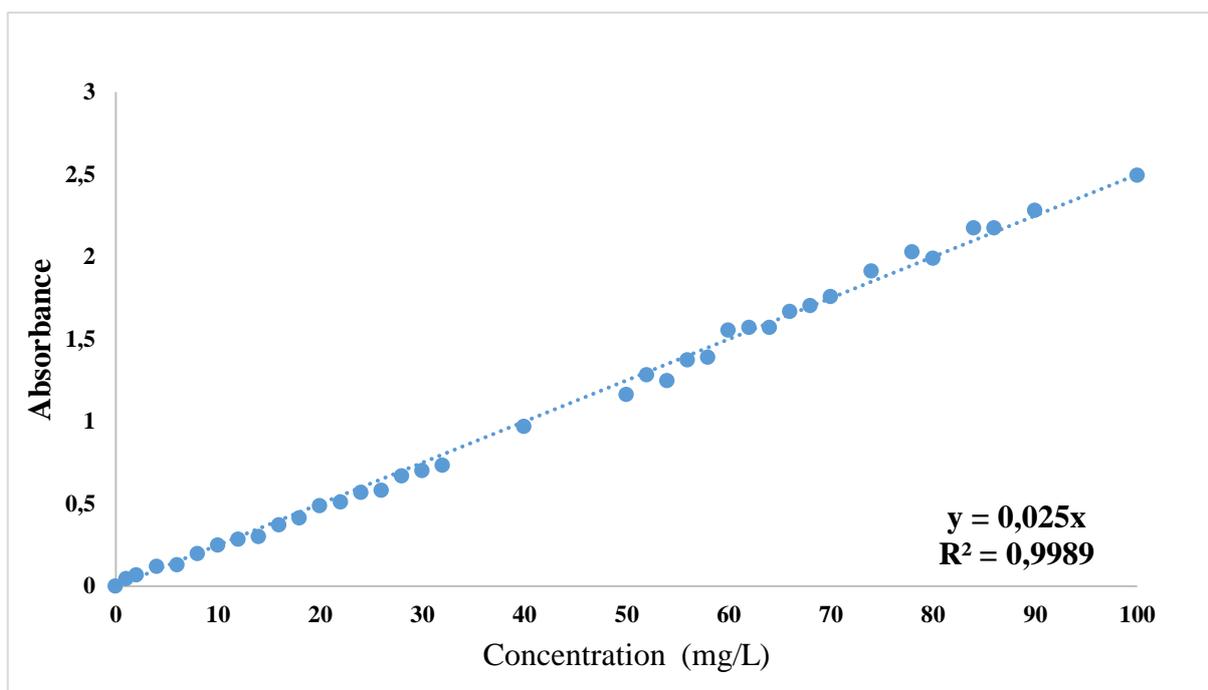


Figure 5.11 : Courbe d'étalonnage du colorant BB41 pour une longueur d'onde ($\lambda_{max} = 530nm$)

La figure 5.12 représente la courbe d'étalonnage du colorant BR46 pour une longueur d'onde ($\lambda_{max} = 617 nm$).

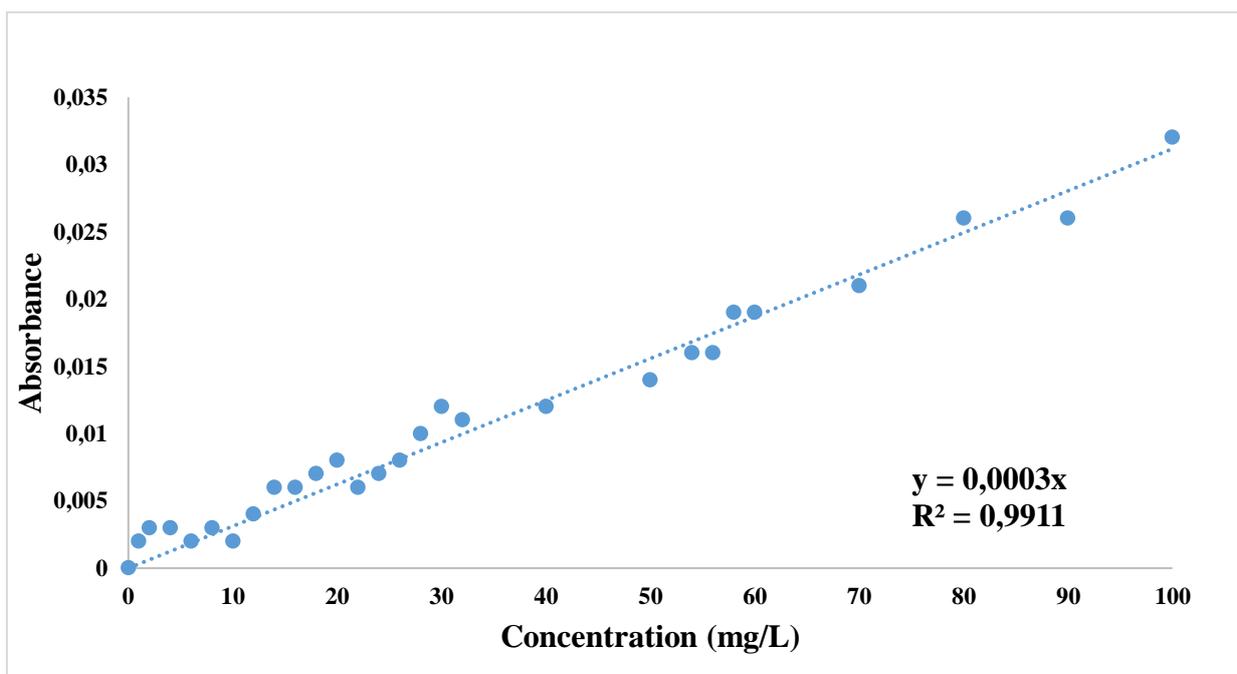


Figure 5.12 : Courbe d'étalonnage du colorant BR46 pour une longueur d'onde ($\lambda_{max} = 617nm$).

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

Les concentrations résiduelles C_{BR46} et C_{BB41} sont donc calculées à partir des équations (5.2) et (5.3) suivantes

$$C_{BR46} = \frac{k_{BB41,2}d_1 - k_{BB41,1}d_2}{k_{BR46,1}k_{BB41,2} - k_{BR46,2}k_{BB41,1}} \quad (5.2)$$

$$C_{BB41} = \frac{k_{BR46,1}d_2 - k_{BR46,2}d_1}{k_{BR46,1}k_{BB41,2} - k_{BR46,2}k_{BB41,1}} \quad (5.3)$$

avec

$k_{BB41,1}$: La pente de la courbe d'étalonnage du colorant BB41 dans la longueur d'onde $\lambda_{max} = 617 \text{ nm}$ et égale à 0,0396.

$k_{BB41,2}$: La pente de la courbe d'étalonnage du colorant BB41 dans la longueur d'onde $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$ et égale à 0,025.

$k_{BR46,1}$: La pente de la courbe d'étalonnage du colorant BR46 dans la longueur d'onde $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$ et égale à 0,0685.

$k_{BR46,2}$: La pente de la courbe d'étalonnage du colorant BR46 dans la longueur d'onde $\lambda_{max} = 617 \text{ nm}$ et égale à 0,0003.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

Tableau 5.4 : Evolution des quantités adsorbées des deux colorants en mélange en variant la concentration du BR46 et en gardant constante la concentration du BB41.

BR46-BB41								
$C_{0,BR46}$	$C_{0,BB41}$	$C_{0,Total}$	$q_{e,BR46}$	$q_{e,BB41}$	$q_{e,Total}$	$E_{BR46}(\%)$	$E_{BB41}(\%)$	$E_{Total}(\%)$
25	0	25	24,6788	0	24,6788	98,72	0	98,72
50	0	50	41,6788	0	41,6788	83,35	0	83,35
100	0	100	90,4379	0	90,4379	90,44	0	90,44
25	25	50	24,875	24,723	49,5986	99,51	98,89	99,19
50	25	75	49,533	24,645	74,1789	99,06	98,58	98,82
100	25	125	98,413	24,259	122,673	98,41	97,03	97,72
25	50	75	24,723	49,923	74,6464	98,89	99,85	99,37
50	50	100	49,608	49,119	98,7278	99,23	98,24	98,73
100	50	150	96,388	49,403	145,792	96,38	98,81	97,59
25	100	125	24,355	99,927	124,283	97,42	99,93	98,67
50	100	150	48,865	99,613	148,479	97,73	99,61	98,67
100	100	200	98,110	93,602	191,712	98,11	93,60	95,85

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

Tableau 5.5 : Evolution des quantités adsorbées des deux colorants en mélange en variant la concentration du BB41 et en gardant constante la concentration du BR46.

BB41-BR46								
$C_{0,BB41}$	$C_{0,BR46}$	$C_{0,Total}$	$q_{e,BB41}$	$q_{e,BR46}$	$q_{e,Total}$	$E_{BB41}(\%)$	$E_{BR46}(\%)$	$E_{Total}(\%)$
25	0	25	25	0	25	100	0	100
50	0	50	50	0	50	100	0	100
100	0	100	85,45	0	85,45	85,46	0	85,46
<hr/>								
25	25	50	24,723	24,875	49,5986	98,89	99,51	99,19
50	25	75	49,35	25	74,3562	98,71	100	99,35
100	25	125	98,55	25	123,551	98,55	100	99,27
<hr/>								
25	50	75	18,315	50	68,315	73,26	100	86,63
50	50	100	49,119	49,60	98,727	98,24	99,23	98,73
100	50	150	90,335	50	140,335	90,34	100	95,16
<hr/>								
25	100	125	17,308	100	117,308	69,23	100	84,62
50	100	150	40,052	100	140,052	80,10	100	90,05
100	100	200	93,601	98,110	191,712	93,60	98,11	95,85

$q_{e,BB41}$ et $q_{e,BR46}$ représentent respectivement la quantité des colorants adsorbés par unité de masse de la diatomite brute à l'équilibre (mg.g^{-1}). Celle-ci est calculée à partir de l'équation 5.4.

Adsorption de colorants et de mélange de colorants sur la diatomite brute

$$q_{e, BB41} = \frac{C_{0, BB41} - C_{e, BB41}}{C_b} \quad (5.4)$$

$$q_{e, BR46} = \frac{C_{0, BR46} - C_{e, BR46}}{C_b} \quad (5.5)$$

Avec :

- $q_{e, BB41}$ et $q_{e, BR46}$: Les quantités de chaque colorant (BB41 et BR46) adsorbées par unité de masse de la diatomite à l'équilibre (mg.g^{-1}).
- $C_{0, BB41}$ et $C_{0, BR46}$: Les concentrations initiales de chaque colorant (BB41 et BR46) (mg.L^{-1}).
- $C_{e, BB41}$, $C_{e, BR46}$: Les concentrations de chaque colorant (BB41 et BR46) à l'équilibre (mg.L^{-1}).
- C_b : La concentration de la diatomite (g.L^{-1}).

Aussi :

$$E_{BB41}(\%) = \frac{C_{0, BB41} - C_{e, BB41}}{C_{0, BB41}} \times 100 \quad (5.6)$$

$$E_{BR46}(\%) = \frac{C_{0, BR46} - C_{e, BR46}}{C_{0, BR46}} \times 100 \quad (5.7)$$

Les résultats des tableaux 5.4 et 5.5 montrent que suivant les proportions utilisées de colorants BB41 et BR46 dans l'étude de l'adsorption des mélanges, le colorant BR46 s'adsorbe plus facilement que le colorant BB41. Ceci peut s'expliquer par la taille des molécules de colorants.

En effet la taille de la molécule du colorant BR46 est plus petite que la taille de la molécule du colorant BB41, ce qui facilite son adsorption sur la diatomite brute.

Conclusion générale

L'eau est une ressource essentielle pour laquelle il n'existe aucun substitut. L'élimination des colorants est l'un des principaux problèmes associés au traitement des eaux usées. Diverses techniques de traitement physique, chimique et biologique peuvent être utilisées pour éliminer les colorants des eaux polluées. En raison de la nature non biodégradable de la plupart des colorants, la méthode d'adsorption s'est avérée efficace et pratique.

La diatomite est un adsorbant disponible localement et peu coûteux en Algérie. Par conséquent, elle peut être utilisée comme un adsorbant efficace pour l'élimination des colorants cationiques. Cette dernière possède une combinaison unique de propriétés physiques et chimiques, ce qui la rend applicable pour l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques.

C'est dans ce contexte que l'on a tenté d'évaluer la faisabilité de l'utilisation de la diatomite pour l'élimination des colorants des eaux usées.

Le but du travail ci-présent est la bonne compréhension du phénomène d'adsorption de deux colorants BB41, BR46 ainsi que le mélange de ces derniers sur de la diatomite brute.

La caractérisation physico-chimique de la diatomite brute utilisée a montré que :

- Une granulométrie comprise entre 315 μm et 400 μm a été obtenue.
- Le spectre infrarouge dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} montre que la diatomite brute contient des groupes siloxanes (Si-O), du carbonate du calcium (C-O), de l'eau (H-O-H), des groupements (Si-OH) et (Al-OH).
- Les résultats de la courbe de l'analyse gravimétrique thermique de l'échantillon, indiquent la perte de masse lors de l'augmentation de la température et ont révélé que la diatomite a quatre pertes de masse : la première perte (environ 5 %) entre la température ambiante et 200°C, la deuxième perte de masse (environ 4,10 %) dans la plage de température allant de 200 à environ 600°C, la troisième perte (environ 2,76 %) dans la gamme de 600 à 800°C et la dernière perte (environ 0,63%) dans la plage de 800 à 1100°C.
- Le spectre DSC de la diatomite brute a montré qu'il y a trois pics endothermiques à 84,7, 576,1 et 783,5°C.
- La composition chimique de la diatomite brute est principalement composée de SiO_2 (structure amorphe et cristalline) avec des impuretés ajoutées de Fe, Al, Ca, Mg, Na, K.
- Le diagrammes DRX de la diatomite brute montre que la diatomite utilisée est caractérisée par le silice amorphe SiO_2 .

- Une surface spécifique de $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$ a été obtenue par la méthode BET sur une diatomite brute.
- La masse volumique réelle de la diatomite brute obtenue est de l'ordre de $2,77 \text{ g. cm}^{-3}$.
- Le taux d'humidité obtenu est de l'ordre de $14,65 \%$.
- La teneur en carbonates (CaCO_3) obtenue est de l'ordre de $28,69 \%$.

Ces résultats montrent que la diatomite naturelle a un grand potentiel pour éliminer les colorants des eaux usées.

Les essais d'adsorption des colorants (BB41 et BR46) sur la diatomite ont été réalisés en mode batch. Les principaux résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Le pH du point de charge nulle pH_{zpc} de la diatomite brute est $6,9$.
- Le temps d'équilibre est de l'ordre de $t = 15 \text{ min}$, et les quantités adsorbées à l'équilibre pour les deux colorants BB41 et BR46 sont $q_{e, \text{BB41}} = 47,69 \text{ mg/g}$ et $q_{e, \text{BR46}} = 39,68 \text{ mg/g}$ respectivement.
- Le modèle du pseudo-premier ordre décrit au mieux les résultats expérimentaux obtenus pour l'adsorption du BB41. En revanche, l'adsorption BR46 suit le modèle du pseudo-second ordre.
- L'isotherme d'adsorption des deux colorants BB41 et BR46 respectivement est de type L selon la classification Gill. Le modèle de Langmuir est le mieux approprié pour décrire l'adsorption des deux colorants BB41 et BR46 sur la diatomite (coefficient de corrélation R^2 plus élevé avec RMSE faible)
- Les résultats montrent que suivant les proportions utilisées de colorants BB41 et BR46 dans l'étude de l'adsorption des mélanges, le colorant BR46 s'adsorbe plus facilement que le colorant BB41.

Perspectives

Essais d'adsorption avec différentes granulométries de la diatomite brute utilisée.

Optimisation des essais d'adsorption (Une planification expérimentale).

Essais d'adsorption en continue.

La régénération de la diatomite brute utilisée.

Références bibliographiques**A**

- ALEXANDER, GO B., W. M. HESTON, et R. K. ILER. "The solubility of amorphous silica in water." *The Journal of Physical Chemistry* vol.58, no 6, p.453-455. Doi: 10.1021/j150516a002, (1954).
- AL-GHOUTI, M. A., KHRAISHEH, M. A. M., ALLEN, S. J., et al. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of environmental management*, vol. 69, no 3, p. 229-238, (2003).
- AL-GHOUTI, M., KHRAISHEH, M. A. M., AHMAD, M. N. M., et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: a kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 287, no 1, p. 6-13, (2003).
- ANSELME. MALLEVIALLE, Joël, ODENDAAL, Peter E., et WIESNER, Mark R. (ed.). *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association, ISBN:0-07-001559-7, (1996).
- AYAWEI, N., M. HORSFALL JNR, et I. SPIFF. "Rhizophora mangle waste as adsorbent for metal ions removal from aqueous solution." *European Journal of Scientific Research*, vol.9, no 1, p.21-25, (2005).
- AYAWEI, NIMIBOFA, ANGAYE, SEIMOKUMO SAMUEL, WANKASI, DONBEBE et DIKIO, EZEKIEL DIXON. "Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution." *Open Journal of Physical Chemistry*, vol. 5, no3, p.56-70. Doi: 10.4236/ojpc.2015.53007, (2015).
- AYAWEI, NIMIBOFA, EBELEGI, AUGUSTUS NEWTON et WANKASI, DONBEBE. "Modelling and interpretation of adsorption isotherms." *Journal of chemistry*, p.1–11. Doi : 10.1155/2017/3039817, (2017).
- AYAWEI, NIMIBOFA, EKUBO, ALLEN TOBIN, WANKASI, DONBEBE et DIKIO, EZEKIEL DIXON. Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies." *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 31, no 3, p. 1307-1318. Doi : 0.13005/ojc/310307, (2017).

B

- BABAA, MOULAY-RACHID. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois [en ligne]. Thèse de Master : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés. Nancy : Université Henri Poincaré, 2004. [Consulté le 19/05/2022]. Disponible sur : http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2004_0239_BABAA.pdf
- BAFANA, A, DEVI, SS, CHAKRABARTI,T. Azo dyes: past, present and the future. Environmental Reviews, (2011).
- BARKA, NOURREDINE. Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. [en ligne]. Thèse de doctorat : Génie des procédés : Université Ibn Zohar Agadir, 2004. [Consulté le 21/05/2022].
- BARKER, Philip A., HURRELL, Elizabeth R., LENG, Melanie J., PLESSSEN, Birgit, WOLFF, Christian, CONLEY, Daniel J., KEPPENS, Eddy et al. "Carbon cycling within an East African lake revealed by the carbon isotope composition of diatom silica: a 25-ka record from Lake Challa, Mt. Kilimanjaro." Quaternary Science Reviews, vol.66, p. 55-63. Doi : 10.1016/j.quascirev.2012.07.016, (2013).
- BATTARBEE, RICHARD W., JONES, VIVIENNE J., FLOWER, ROGER J., CAMERON, NIGEL G., BENNION, HELEN, CARVALHO, LAURENCE et JUGGINS, STEPHEN. "Diatoms." In Tracking environmental change using lake sediments, p. 155-202. Springer, Dordrecht. Doi: 10.1007/0-306-47668-1_8, (2002).
- BAUER,C, JACQUES, P, KALT, A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ . J. Photochem. Photobiol. A Chem., vol 140, p. 87-92, (2001).
- BELAIB, FOUZIA. 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 [en ligne]. Thèse de doctorat : Génie des procédés : Université Mentouri De Constantine Faculté Des Sciences De L'ingénieur, 2006. [Consulté le 14/05/2022]. Disponible sur : <https://123dok.net/document/yr250ljz-exp%C3%A9rimentale->

polym%C3%A8res-conducteurs-capacit%C3%A9-r%C3%A9tention-m%C3%A9talliques-adsorption-application.html#fulltext-content

- BELHOUADJEB, B. Etude comparatives entre l'exploitation à ciel ouvert et l'exploitation souterraine du gisement de Kieselguhr de Ouillis. Projet de Fin d'Etudes : Mines et métallurgie : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, (1969).
- BEN MANSOUR, HEDI, BOUGHZALA, OUALID, DRIDI, DORRA, BARILLIER, DANIEL, CHEKIR-GHEDIRA, LEILA, MOSRATI, Ridha, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement", Revue des Science de l'eau, vol. 24, no 3, p. 209-238. Doi: 10.7202/1006453ar, ISSN : 1718-8598, (2011).
- BENKACI, DJAMEL. Caractérisation et valorisation de la diatomite de Sig (contribution à l'évaluation du potentiel industriel). Mémoire de Magister : Génie Minier : Ecole Nationale Polytechnique, (2015).
- BENKHAYA, SAID, ACHIOU, Brahim, OUAMMOU, Mohamed, et al. Preparation of low-cost composite membrane made of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration layer and ceramic pozzolan support for dyes removal. Materials Today Communications, vol. 19, p. 212-219. Doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.02.002, (2019).
- BENKHAYA, SAID, M'RABET, SOUAD, et EL HARFI, AHMED. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. Inorganic Chemistry Communications, vol. 115, p. 107891, (2020).
- BENZAOUI, THOURIA, SELATNIA, AMMAR, et DJABALI, DJAAFAR. "Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration." Adsorption Science & Technology, vol.36, no1-2, p. 114-129. Doi : 10.1177/0263617416685099, (2018).
- BERHOD, A., ROLLET, M., et FARAH, N. Les silices- propriétés chimiques et physico-chimiques, S.T.P. Pharma, vol.5, no 3, p. 176-186, (1989).
- BESSEDIK M, BELKEBIR L, et MANSOUR B. Révision de l'âge miocène inférieur (au sens des anciens auteurs) des dépôts du bassin du Bas Chélif (Oran, Algérie) : Conséquences biostratigraphiques et géodynamiques. Mémo Serv géolog d'Algérie, vol.11, p.167–186, (2002).
- BIDLE, KAY D. et AZAM, FAROOQ. Accelerated dissolution of diatom silica by marine bacterial assemblages. Nature, vol. 397, no 6719, p. 508-512, (1999).

- BOLGAR, PETER, LLOYD, HAYDN, KEELER, JAMES, NORTH, AIMEE, SMITH, STEPHANIE, et OLEINIKOVAS, VLADIMIRAS. Student Solutions Manual to Accompany Atkins' Physical Chemistry 11th Edition. Oxford University Press. ISBN 978-0-19-876986-6, (2018).
- BRADBURY, J. P., et W. N. KREBS. "Fossil continental diatoms: paleolimnology, evolution, and biochronology." Short Courses in Paleontology, vol.8, p. 119-138. Doi :10.1017/S2475263000001458, (1995).
- BRUICE, P, Chimie organique. Tome 2, Éditions D. (1970).

C

- CALABRO, V., PANTANO, G., KANG, M.. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. Desalination, vol. 78, no 2, p. 257-277. Doi : 10.1016/0011-9164(90)80046-E, (1990).
- CHATZOPOULOS, DIMITRIOS, VARMA, ARVIND, et IRVINE, ROBERT L. "Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase." AIChE Journal, vol.39, no 12, p. 2027-2041. Doi:10.1002/aic.690391213, (1993).
- CHEN, Chiachung. Evaluation of equilibrium sorption isotherm equations. The Open Chemical Engineering Journal, vol. 7, no 1, p. 24-44. Doi : 10.2174/1874123101307010024, (2012).
- CHEN, YAN, WU, QIONG, ZHOU, CHAO. Enhanced photocatalytic activity of La and N co-doped TiO₂/diatomite composite. Powder Technology, vol. 322, p. 296-300, (2017).
- CHRISTIE, R. Colour chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, (2001).
- CHUNG, YONG-CHAN, CHUN, BYOUNG CHUL, LEE, SANG DO. Celite-mediated linking of polyurethane block copolymers and the impact on the shape memory effect. Journal of applied polymer science, vol. 115, no 6, p. 3568-3575, (2010).
- CLARKE, Jonathan. "The occurrence and significance of biogenic opal in the regolith." Earth-Science Reviews, vol.60, no 3-4, p. 175-194. Doi : 10.1016/S0012-8252(02)00092-2, (2003).

- CONGER, PAUL S. "Accumulation of diatomaceous deposits." *Journal of Sedimentary Research*, vol.12, no 2, p. 55–66, (1942).
- COSA, BRANDY DE, MOAR, WILLIAM, LEE, SEUNG-BUM. Overexpression of the Bt cry2Aa2 operon in chloroplasts leads to formation of insecticidal crystals. *Nature biotechnology*, vol. 19, no 1, p. 71-74, (2001).
- CREANGA, MANOLE CARMEN. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse, France. 2007, p 294. [consulté le 17/04/2022]. Disponible sur : <https://www.theses.fr/2007INPT031G>
- Culture Sciences Chimie. L'adsorption et l'environnement, France, 2003. Site internet officiel : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement> [Consulté le 20/05/2022].
- CZELEJ, KAMIL, CWIEKA, KAROL, COLMENARES, JUAN CARLOS et KURZYDLOWSKI, KRZYSZTOF JAN. "Insight on the interaction of methanol-selective oxidation intermediates with Au-or/and Pd-containing monometallic and bimetallic coreshell catalysts." *Langmuir*, vol.32, no 30, p. 7493-7502. Doi : 10.1021/acs.langmuir.6b01906, (2016).
- CZELEJ, KAMIL, CWIEKA, KAROL, ET KURZYDLOWSKI, KRZYSZTOF JAN. "CO₂ stability on the Ni low-index surfaces: van der Waals corrected DFT analysis." *Catalysis Communications*, vol.80, no 5, p. 33-38. Doi:10.1016/j.catcom.2016.03.017, (2016).

D

- DAMSTÉ, JAAP S. SINNINGHE, MUYZER, GERARD, ABBAS, BEN. The rise of the rhizosolenid diatoms. *Science*, vol. 304, no 5670, p. 584-587, (2004).
- DANG, T. D., BANERJEE, A. N., CHENEY, M. A.. Bio-silica coated with amorphous manganese oxide as an efficient catalyst for rapid degradation of organic pollutant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 106, p. 151-157, (2013).
- DANIL NAMOR, F.ANGELA, EL-GAMOUZ, ABDELAZIZ, FRAMGIE, SOFIA, MARTINEZ, VANINA. Turning the volume down on heavy metals using turned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water, *J.hazardous Materials*, vol.241, p. 14-31, (2012).

- DAS, VIJAY KUMAR ET THAKUR, ASHIM JYOTI. Greener oxidation of aldehydes over bio-silica supported Fe₂O₃ nanoparticles: A convenient 'NOSE' approach. *Applied Catalysis A: General*, vol. 470, p. 97-103, (2014).
- DE SOUSA, MARIANA LOPES, DE MORAES, PETERSON BUENO, LOPES, PAULO RENATO MATOS. Contamination by remazol red brilliant dye and its impact in aquatic photosynthetic microbiota. *Environmental Management and Sustainable Development*, vol. 1, no 2, p. 129, (2012).
- DERAFA, GARMIA. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques. Thèse de doctorat, (2014).
- DORE, M. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et documentation Lavoisier, Paris, (1989).
- DOS SANTOS, AB, CERVANTES FJ, VAN LIER JB Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour Technol* vol 98, p. 2369–2385, (2007).
- DRUM, RYAN W. et GORDON, RICHARD. Star Trek replicators and diatom nanotechnology. *Trends in Biotechnology*, vol. 21, no 8, p. 325-328, (2003).
- DU, YUCHENG, WANG, XUEKAI, WU, JUNSHU, WANG, JINSHU, LI, YANG ET DAI, HONGXING. "Mg₃Si₄O₁₀ (OH)₂ and MgFe₂O₄ in situ grown on diatomite: highly efficient adsorbents for the removal of Cr (VI)." *Microporous and Mesoporous Materials*, vol.271, p. 83-91. Doi : 10.1016/j.micromeso.2018.04.036, (2018).
- DWIVEDI, SRASHTI. Effect of textile dyes on *Spirulina platensis*. *J Chem Pharm Res*, 2013, vol. 5, no 4, p. 66-80.

E

- EHRLICH, HERMANN, DEMADIS, KONSTANTINOS D., POKROVSKY, OLEG S. Modern views on desilicification: biosilica and abiotic silica dissolution in natural and artificial environments. *Chemical reviews*, vol. 110, no 8, p. 4656-4689, (2010).
- EHRLICH, HERMANN, DEMADIS, KONSTANTINOS D., POKROVSKY, OLEG S. Modern views on desilicification: biosilica and abiotic silica dissolution in natural and artificial environments. *Chemical reviews*, vol. 110, no 8, p. 4656-4689. Doi : 10.1021/cr900334y, (2010).
- EHRLICH, HERMANN, DEUTZMANN, RAINER, BRUNNER, EIKE. Mineralization of the metre-long biosilica structures of glass sponges is templated on

hydroxylated collagen. *Nature chemistry*, vol. 2, no 12, p. 1084-1088. Doi :10.1038/nchem.899, (2010).

- EL JABBAR, YOUSSEF, ELHAFDI, MOHAMMED, BENCHIKHI, MOHAMED. Photocatalytic degradation of navy blue textile dye by nanoscale cobalt aluminate prepared by polymeric precursor method. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 12, p. 100259, (2019).
- EL-KHAIARY, MOHAMMAD I. "Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options." *Journal of Hazardous Materials*, vol.158, no 1, p. 73-87. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2008.01.052, (2008).
- ELMORSI, TAHA M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, vol. 2, no 6, p. 817-827. Doi : 10.4236/jep.2011.26093, (2011).
- ENGH, K. R. in Howe-Grant (Ed), *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, vol 8, 4th ed, Wiley, New York, p.108, (1993).

F

- FALKOWSKI, PAUL G., BARBER, RICHARD T., et SMETACEK, VICTOR. Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production. *science*, vol. 281, no 5374, p. 200-206, (1998).
- FALKOWSKI, PAUL G., KATZ, MIRIAM E., KNOLL, ANDREW H. The evolution of modern eukaryotic phytoplankton. *science*, vol. 305, no 5682, p. 354-360, (2004).
- FAUST, D.SAMUAL, ALY, M.OSMAN. *Adsorption Processes for Water Treatment*. Butterworth Publisher. 509 p. ISBN : 0-409-90000-1, (1987).
- FERRAG, FATIHA. Contribution à l'élaboration d'une silice amorphe à base de diatomite algérienne par le procédé d'extraction. [en ligne]. Mémoire de Magister : Génie des procédés : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2004. [Consulté le 21/03/2022].
- FERRARI, LUCIA, KAUFMANN, JOSEF, WINNEFELD, FRANK et PLANK, JOHANN. "Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements." *Journal of colloid and interface science*, vol. 347, no 1, p. 15-24. Doi:10.1016/j.jcis.2010.03.005, (2010).

- FLOWER, R.J. Diatom Methods Diatomites: Their Formation, Distribution, and Uses. In: Elias, S.A. and Mork, C.J. (Eds.), Encyclopedia of Quaternary Science, Elsevier, Amsterdam, p. 501–506, (2013).
- FRINGS, PATRICK J., CLYMANS, WIM, JEPPESEN, ERIK, LAURIDSEN, TORBEN L., STRUYF, ERIC et CONLEY, Daniel J. "Lack of steady-state in the global biogeochemical Si cycle: emerging evidence from lake Si sequestration." Biogeochemistry, vol.117, no 2, p. 255-277. Doi : 10.1007/s10533-013-9944-z, (2014).
- FRITZ, SHERILYN C., CUMMING, BRIAN F., GASSE, FRANÇOISE, et al. Diatoms as indicators of hydrologic and climatic change in saline lakes. The diatoms: applications for the environmental and earth sciences, p. 41-72, (1999).
- FRITZKE, WIKEFF, SALLA, ELIAN GABRIEL, BAGATINI, MARGARETE DULCE. Peroxidase of *Cedrela fissilis* leaves: Biochemical characterization and toxicity of enzymatically decolored solution of textile dye Brilliant Sky-Blue G. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, vol. 24, p. 101553. Doi: 10.1016/j.bcab.2020.101553, (2020).

G

- GALINDO, C. Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂. Thèse de doctorat, no 98, MULH 0520, Université de Mulhouse, France, (1998).
- GANESH, R., BOARDMAN, G.D, MICHELSEN, D. Fate of azo dyes in sludges. Water Res., vol 28, p. 1367-1376, (1994).
- GAO, BAOJIAO, JIANG, PENGFEI, AN, FUQIANG. Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of the modified diatomite for phenol. Applied surface science, vol. 250, no 1-4, p. 273-279. Doi :10.1016/j.apsusc.2005.02.119, (2005).
- GOUBERT-RENAUDIN, Stéphanie. Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame. 2007. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1. Disponible sur : <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748258>
- GREENE, JOSEPH C., et BAUGHMAN, GEORGE L.. "Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Scenedesmus capricornutum*." Text. Chem. Color, vol.28, no 4, p. 23-30. Doi :10.1.1.405.984&rep, (1996).

- GROBEN, RENE et MEDLIN, LINDA. In situ hybridization of phytoplankton using fluorescently labeled rRNA probes. *Methods in enzymology*, vol. 395, p. 299-310, (2005).
- GÜNAY, AHMET, ARSLANKAYA, ERTAN, et TOSUN, ISMAIL. "Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no 1-2, p. 362–371. Doi : 10.1016/j.jhazmat.2006.12.034, (2007).

H

- HADJADJ-AOUL, OUASSINI. Elaboration d'un gel de silice à base de diatomite algérienne : Etude du rendement. *Projet de fin d'études : Génie chimique : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger*, (2000).
- HAMDI, BOUALEM. Etude physico-chimique de la surface des diatomites, *Thèse de Doctorat : Université des sciences et technologie Houari Boumedienne*, 1998. [consulté le 16/05/2022].
- HAO OJ, J Ind Microbiol Biotechnol, Kim H, Chiang PC Decolorization of wastewater, vol 34, p. 233–240, 489. ISBN: 978-94-007-1590-5. Doi: 10.1007/978-94-007-1591-2, (2000).
- HARWOOD, DAVID M., NIKOLAEV, VLADIMIR A., et WINTER, DIANE M. "Cretaceous records of diatom evolution, radiation, and expansion." *The Paleontological Society Papers*, vol.13, p. 33-59. Doi : 10.1017/S1089332600001455, (2007).
- HASSIBA, B, "Synthèse et structure de complexes de métaux de transition à ligands azoïques tinctoriaux.," *Université Constantine 1 Faculté des Sciences exactes*, (2014).
- HECKMAN, JOSEPH. Silicon: a beneficial substance. *Better crops*, vol. 97, no 4, p. 14-16. Doi : 10.1093/aob/mcm247 , (2013).
- HERBERT, ALEXANDER SIMON. *Models of bounded rationality: Behavioral economics and business organization*, vol. 1 et 2, The MIT Press, (1982).
- HONNERT, BERTRAND et VINCENT, RAYMOND. Production et utilisation industrielle des particules nanostructurées. *Hygiène et sécurité du travail (Paris)*, no 209, p. 5-21, (2007).

I

- ILER, R.K. The Chemistry of Silica, Wiley interscience, New York, (1979).
- INGLETHORPE, S.D.J. Industrial minerals laboratory manual: Diatomite. Technical report, British Geological Survey, Nottingham, (1993).
- ISAACS, CAROLINE M. "Outline of diagenesis in the Monterey Formation examined laterally along the Santa Barbara coast, California, p. 25-38, (1981).
- ISAACS, CAROLINE M. "Porosity reduction during diagenesis of the Monterey Formation, Santa Barbara coastal area, California, p. 257-271, (1981).
- ITO, TSUKASA, ADACHI, YUSUKE, YAMANASHI, YU. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. Water research, vol. 100, p. 458-465. Doi: 10.1016/j.watres.2016.05.050, (2016).
- IVANOV, S. É. et BELYAKOV, A. V. Diatomite and its applications. Glass & Ceramics, vol. 65, no 2, p. 18-21, (2008).

J

- JAFARI BEHBAHANI, T, et JAFARI BEHBAHANI, Z. A new study on asphaltene adsorption in porous media. Petroleum and Coal, vol. 56, no 5, p. 459-466. ISSN : 1337-7027, (2014).
- JOSEE, P, "Critères de faisabilité pour le traitement biologique du mélange des eaux usées municipales et industrielles," l'Institut national de la recherche scientifique QUEBEC, (1984).

K

- KADEY, F. L. Diatomit, Industrial Rocks And Minerals, Volume I, Society Of Mining Engineers, New York, (1983).
- KARIMI, SAMIRA, TAVAKKOLI YARAKI, MOHAMMAD, et RAO KARRI, RAMA. "A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration." Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol.107, p. 535-553. Doi : 10.1016/j.rser.2019.03.025, (2019).
- KHALDI, ISMAHANE. Contribution à l'étude du comportement hydrodynamique et rhéologique de la diatomite d'Algérie en suspension aqueuse. [en ligne]. Projet de Fin

d'Etudes : Génie des procédés : Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2002. [Consulté le 23/05/2022].

- KHALIGHI SHESHDEH, REZA, KHOSRAVI NIKOU, MOHAMMAD R., BADI, KHASHAYAR. Evaluation of adsorption kinetics and equilibrium for the removal of benzene by modified diatomite. *Chemical engineering & technology*, vol. 36, no 10, p. 1713-1720, (2013).
- KIRK, OTHMER. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 7, 5th Edition. Wiley-Inter-science, (2004).
- KLAINÉ, Stephen J. et LEWIS, M. A. Algal and plant toxicity testing. *Handbook of ecotoxicology*, p. 163-184, (1995).
- KOBLE, ROBERT A., et CORRIGAN, THOMAS E. "Adsorption isotherms for pure hydrocarbons." *Industrial & Engineering Chemistry*, vol.44, no 2, p. 383-387. Doi : 10.1021/ie50506a049, (1952).
- KOOISTRA, WIEBE HCF, STEFANO, MARIO DE, MANN, DAVID G. The phylogeny of the diatoms. *Silicon Biomineralization*, p. 59-97, (2003).
- KROTH, PETER. Molecular biology and the biotechnological potential of diatoms. *Transgenic microalgae as green cell factories*, p. 23-33, (2007).

L

- LEE, ROBERT EDWARD. *Phycology*. Cambridge university press, (2018).
- LELLIS, BRUNO, FÁVARO-POLONIO, CINTIA ZANI, PAMPHILE, JOÃO ALENCAR. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 3, no 2, p. 275-290, (2019).
- LEMONS, J. F. Diatomite. *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 76, no 6, p. 92-95, (1997).
- LIANG, ZHISHU, WANG, JIJUN, ZHANG, YUNA. Removal of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a textile dyeing wastewater treatment plant and the attenuation of respiratory health risks using a pilot-scale biofilter. *Journal of Cleaner Production*, vol. 253, p. 120019, (2020).
- LIAN-MING, S et FRANCIS, M. *Technique de l'ingénieur, traité Génie des Procédés*, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, p. 3-8, (2009).

- LIND, JAN L., HEIMANN, KIRSTEN, MILLER, ELIZABETH A. Substratum adhesion and gliding in a diatom are mediated by extracellular proteoglycans. *Planta*, vol. 203, no 2, p. 213-221, (1997).
- LIU, HUAN, ZHAO, YONGCHUN, ZHOU, YUMING. Removal of gaseous elemental mercury by modified diatomite. *Science of the Total Environment*, vol. 652, p. 651-659, (2019).
- LOSIC, DUSAN, MITCHELL, JAMES G., et VOELCKER, NICOLAS H. Diatomaceous lessons in nanotechnology and advanced materials. *Advanced Materials*, vol. 21, no 29, p. 2947-2958, (2009).

M

- MA, SHU-CUI, ZHANG, JI-LIN, SUN, DE-HUI. Surface complexation modeling calculation of Pb (II) adsorption onto the calcined diatomite. *Applied Surface Science*, vol. 359, p. 48-54, (2015).
- MADY, C, "Chimie des couleurs et des odeurs," ENS,Pris, Département de chimie : Centre coopératif universitaire pour la formation des professeurs de chimie, (1992).
- MAHANTA, ABHIJIT, ADHIKARI, POOJA, BORA, UTPAL. Biosilica as an efficient heterogeneous catalyst for ipso-hydroxylation of arylboronic acids. *Tetrahedron Letters*, vol. 56, no 14, p. 1780-1783. Doi: 10.1016/j.tetlet.2015.02.039, (2015).
- MAHAPATRA, N. N. *Textile dyes*. CRC Press, ISSN: 978-93-85059-60-5, (2016).
- MAN, JIANZONG, GAO, WENYUAN, YAN, SHUANG. Preparation of porous brick from diatomite and sugar filter mud at lower temperature. *Construction and Building Materials*, vol. 156, p. 1035-1042, (2017).
- MANN, DAVID G. "The species concept in diatoms." *Phycologia*, vol.38, no 6, p. 437-495. Doi : 10.2216/i0031-8884-38-6-437.1, (1999).
- MANSOUR B, BESSEDIK M, SAINT MARTIN J-P, et BELKEBIR L. Signification paléocéologique des assemblages de diatomées du Messinien du Dahra sud-occidental (bassin du Chélif, Algérie nord-occidentale). *Geodiversity*, vol.30, no 1, p.117–139, (2008), [consulté le 16/05/2022]. Disponible sur : www.geodiversitas.com
- MANSOUR, HEDI, BOUGHZALA, OUALID, BARILLIER, DANIEL. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 24, no 3, p. 209-238. Doi : 10.7202/1006453ar, (2011).

- MAYFIELD, STEPHEN P., FRANKLIN, SCOTT E., ET LERNER, RICHARD A. Expression and assembly of a fully active antibody in algae. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, no 2, p. 438-442, (2003).
- MCNAUGHT, ALAN D., ET WILKINSON, ANDREW. "Compendium of chemical terminology. IUPAC recommendations. Blackwell Scientific Publications, Oxford, Doi:10.1351/goldbook.A00155, (1997).
- MEDLIN, L. K., KOOISTRA, W. H., GERSONDE, R., et al. Evolution of the diatoms (Bacillariophyta). II. Nuclear-encoded small-subunit rRNA sequence comparisons confirm a paraphyletic origin for the centric diatoms. *Molecular Biology and Evolution*, vol. 13, no 1, p. 67-75, (1996).
- MEMON, SHAZIM ALI. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review. *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 31, p. 870-906, (2014).
- MERADI, HAZEM, BAHLOUL, LYNDIA, BOUBENDIRA, KHALED, et al. Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application. *Energy Procedia*, vol. 74, p. 1282-1288. Doi : 10.1016/j.egypro.2015.07.773, (2015).
- MOMENI, A. R.; SAMEH, T.; GOLMAHAMMADI, H.; NAGHASH, H. J.; ALIYAN, H.; MASSAH, A. R.; SOLATI, S. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol.27, p. 355-356, (2006).
- MONCADA, S, "Pharmacological Reviews June", Thèse de Doctorat, (1991).
- MORET, LEON. *Manuel de paléontologie végétale*. FeniXX. Masson et Cie, Paris, (1964).
- MURRAY, JOHN, et RENARD, Alphonse François. Report on deep-sea deposits based on the specimens collected during the voyage of HMS Challenger in the years 1872 to 1876. HM Stationery Office, (1891).

N

- NASSIF, NADINE et LIVAGE, JACQUES. From diatoms to silica-based biohybrids. *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no 2, p. 849-859. Doi : 10.1039/C0CS00122H , (2011).
- NEETHIRAJAN, SURESH, GORDON, RICHARD, et WANG, LIJUN. Potential of silica bodies (phytoliths) for nanotechnology. *Trends in Biotechnology*, vol. 27, no 8, p. 461-467. Doi : 10.1016/j.tibtech.2009.05.002, (2009).

- NORTON, TREVOR A., MELKONIAN, MICHAEL, et ANDERSEN, ROBERT A. Algal biodiversity. *Phycologia*, vol. 35, no 4, p. 308-326, (1996).

O

- O'NEILL, C, HAWKES, F.R., D.L, HAWKES, N.D, LOURENCO, H.M, PINHEIRO, DELEE, W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 10009–10018, (1999).
- OKTEM, YALCIN ASKIN, YUZER, BURAK, AYDIN, MUHAMMED IBERIA, et al. Chloride or sulfate, Consequences for ozonation of textile wastewater. *Journal of environmental management*, vol. 247, p. 749-755, (2019).
- OPFERGELT, S., EIRIKSDOTTIR, E.S., BURTON, K.W., EINARSSON, A., SIEBERT, C., GISLASON, S.R., HALLIDAY, A.N. Quantifying the impact of freshwater diatom productivity on silicon isotopes and silicon fluxes: Lake Myvatn, Iceland. *Earth and Planetary Science Letters* 305, p. 73–82, (2011).
- OUBAGHA, N, “Decantation des eaux contaminant les colorants textiles et adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques”, Thèse de Magister, Faculté des sciences Tizi-Ouzou, (2011).

P

- PADDER, M. S., et C. B. C. MAJUNDER. "Studies on Removal of As (II) and S (V) onto GAC." *MnFe, 804 Composite: Isotherm Studies and Error Analysis*, (2012).
- PANDEY, A, SINGH, P, IYENGAR,L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Int. Biodeter. Biodegrad.*, vol 59, p. 73-84, (2007).
- PARVULESCU, V.I, “Applied Catalysis B,” *Environmental*, p. 25–83, (2000).
- PÉREZ-CABERO, Mónica, PUCHOL, Victoria, BELTRAN, Daniel, et al. *Thalassiosira pseudonana* diatom as biotemplate to produce a macroporous ordered carbon-rich material. *Carbon*, vol. 46, no 2, p. 297-304, (2008).
- PESSAGNO JR, EMILE A., et NEWPORT, R. LEO. "A technique for extracting Radiolaria from radiolarian cherts." *Micropaleontology*, vol.18, no 2, p. 231-234. Doi : 10.2307/1484997, (1972).
- PETROV, M., MIKHILEV, L., et KOUKOUCHKINE. *Chimie minérale* édition MIR Moscou, p. 313, (1981).

- PLUNKETT, G. M., N. J. WHITEHOUSE, V. A. HALL, D. M. BROWN, et M. G. L. BAILLIE. "A precisely-dated lake-level rise marked by diatomite formation in northeastern Ireland." *Journal of Quaternary Science: Published for the Quaternary Research Association*, vol.19, no 1, p. 3-7. Doi : 10.1002/jqs.816, (2004).
- PUSTOVGAR, T. Effectiveness of activated diatomite in dry construction mixtures. *Stroit. Mater*, vol. 10, p. 2-4, (2006).

R

- RADJAI, MANELLE. Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux. Mémoire Magister : Génie chimique : universite ferhat abbas – setif 1 ufas(algerie). Disponible sur : <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/1714>, (2014).
- RAGHAVACHARYA, C (1997), Christie RM Colour chemistry. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 1–200 . Color removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. *Chem Eng World*, vol 32, p. 53–54 3, (2001).
- RALEIGH, G. J. Silicon in plant growth. *Soil Science*, vol. 60, no 2, p. 133-136. Doi : 10.1097/00010694-194508000-00006, (1945).
- RATHOUR, ROHIT, JAIN, KUNAL, MADAMWAR, DATTA, et al. Microaerophilic biodegradation of raw textile effluent by synergistic activity of bacterial community DR4. *Journal of environmental management*, vol. 250, p. 109549. Doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109549, (2019).
- REINFELDER, JOHN R., MILLIGAN, ALLEN J., et MOREL, FRANÇOIS MM. The role of the C4 pathway in carbon accumulation and fixation in a marine diatom. *Plant Physiology*, vol. 135, no 4, p. 2106-2111, (2004).
- ROBINSON, TIM, MCMULLAN, GEOFF, MARCHANT, ROGER, et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, vol. 77, no 3, p. 247-255. Doi : 10.1016/S0960-8524(00)00080-8, (2001).
- ROUAHNA, NOUREDDINE. Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires Mg-Al-CO₃. Adsorption des tensioactifs. Thèse de doctorat, (2018).

- ROUND, FRANK ERIC, CRAWFORD, RICHARD M., et MANN, DAVID G. Diatoms: biology and morphology of the genera. Cambridge university press. 747 p. ISBN : 0521363187, (1990).

S

- SEMERARO, P, Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins, *Dyes and Pigments* 119, (2015).
- SEMERARO, PAOLA, RIZZI, VITO, FINI. Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins. *Dyes and Pigments*, vol. 119, p. 84-94, (2015).
- SEYEWETZ, A, SISLEY, P. Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires de l'Académie de Médecine (Éditeur), Paris Masson, France, (1896).
- SHIMIZU, KATSUHIKO, CHA, JENNIFER, STUCKY, GALEN D., et al. Silicatein α : cathepsin L-like protein in sponge biosilica. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 95, no 11, p. 6234-6238. Doi : 10.1073/pnas.95.11.6234, (1998).
- SHOOTO, N. D., N. AYAWEI, D. WANKASI, L. SIKHWIVHILU, et E. D. DIKIO. "Study on cobalt metal organic framework material as adsorbent for lead ions removal in aqueous solution." *Asian Journal of Chemistry*, vol.28, no 2, p. 277-281. Doi : 10.14233/ajchem.2016.19202, (2016).
- SMOL, JOHN P. et STOERMER, EUGENE F. (ed.). The diatoms: applications for the environmental and earth sciences. Cambridge University Press, (2010).
- SUN, LIAN MING, MEUNIER, FRANCIS. Adsorption, Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, p. 1-16, (2003).
- SUN, MENG, QIAN, KAIXIAN, SU, NING, et al. Foot-and-mouth disease virus VP1 protein fused with cholera toxin B subunit expressed in *Chlamydomonas reinhardtii* chloroplast. *Biotechnology letters*, vol. 25, no 13, p. 1087-1092, (2003).
- SUN, XIAO Wen, ZHANG, Yu XIN, et LOSIC, DUSAN. Diatom silica, an emerging biomaterial for energy conversion and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no 19, p. 8847-8859, (2017).

T

- THERIOT, EDWARD C., FRITZ, SHERILYN C., WHITLOCK, CATHY, et CONLEY, DANIEL J. "Late Quaternary rapid morphological evolution of an endemic

diatom in Yellowstone Lake, Wyoming." *Paleobiology*, vol.32, no 1, p. 38-54. Doi :10.1666/0094-8373, (2006).

- TAYLOR, MALLEVIALLE, JOËL, ODENDAAL, PETER E., et WIESNER, MARK R. (ed.). *Water treatment membrane processes*. American Water Works Association, (1996).
- TERZAGHI, KARL, PECK, RALPH B., et MESRI, Gholamreza. *Soil mechanics in engineering practice*. John Wiley & Sons, (1996).
- TOTH, J. "State equation of the solid gas interface layer," *Acta Chimica (Academiae Scientiarum) Hungaricae*, vol. 69, p. 311– 317, (1971).
- TRAVIS, C. C., et ETNIER, ELIZABETH L. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *Journal of Environmental Quality*, vol. 10, no 1, p. 8-17. Doi : 10.2134/jeq1981.00472425001000010002x, (1981).

V

- VAN DEN BROECK, JULES. *La Diatomite (Kieselgur), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*. Société des silices fossiles de France, (1948).
- VAN DER BRUGGEN, BART, VANDECASTEELE, CARLO, VAN GESTEL, TIM, et al. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental progress*, vol. 22, no 1, p. 46-56. Doi: 10.1002/ep.670220116, (2003).
- VANDEVIVERE PCR. BIANCHI et W. Verstraete. Treatment and creuse from the textile wet processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol 72, p. 289-302, (1998).
- VENKATARAMAN,K. *The analytical chemistry of synthetic dyes*. National Chemistry Laboratory, Poona, India, ISBN 0-471-90575-5, (1901).

W

- WALLACE, ALAN R. "Chapter B: Regional Geologic Setting of Late Cenozoic Lacustrine Diatomite Deposits, Great Basin and Surrounding Region: Overview and Plans for Investigation." *Bulletin 2209-B*. Doi : 10.3133/b2209B, (2003).
- WANG, HUI, ZHONG, YUNCHAO, YU, HUIMIN, et al. High-efficiency adsorption for acid dyes over CeO₂· xH₂O synthesized by a facile method. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 776, p. 96-104. Doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.228, (2019).

- WEE, KIT MUN, ROGERS, TONY N., ALTAN, BURHANETTIN S., et al. Engineering and medical applications of diatoms. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, no 1, p. 88-91, (2005).
- WELHAM, A. The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.*, vol 116, p. 140-143, (2000).
- WENG, H., SHEN, Z., ZHANG, X., CHIN, J. *Ceram. Soc.* Vol.30, no 3, p. 366, (2002).
- WINNACKER, K, KÜCHLER, L, *Traité de Chimie appliquée*, Tome 7, (1968).
- WINNACKER, K., KUCHLER, L. *Technologie minérale Tome IV, troisième partie* Ed.Eyrolles, (1965).

Y

- YANG, KUN, ET XING, BAOSHAN "Adsorption of organic compounds by carbon nanomaterials in aqueous phase: Polanyi theory and its application." *Chemical reviews*, vol.110, no 10, p. 5989-6008. Doi:10.1021/cr100059s, (2010).
- YUAN, PENG, WU, D. Q., HE, H. P., et al. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study. *Applied Surface Science*, vol. 227, no 1-4, p. 30-39, (2004).
- YUAN, PENG, YANG, DAN, LIN, ZHONGYU, HE, HONGPING, WEN, XIAOYAN, WANG, LINJIANG, ET DENG, FENG. "Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane." *Journal of non-crystalline solids*, vol.352, no 36-37, p. 3762-3771. Doi : 10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.035, (2006).

Z

- ZAHARIA, CARMEN, SUTEU, DANIELA, MURESAN, AUGUSTIN, et al. Textile wastewater treatment by homogenous oxidation with hydrogen peroxide. *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 8, no 6, p. 1359-1369, (2009).
- ZHAO, YAN, TIAN, GUANGYAN, DUAN, XINHUI, et al. Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no 27, p. 11638-11652. Doi:10.1021/acs.iecr.9b01941, (2019).

- ZHENWANG, L, ZHENLU, C, JIANYAN, L. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. Dans : 15th World Conference on Non-Destructive Testing, p. 15-21, Rome, Italie, (2000).
- ZOLLINGER, H. Colour Chemistry Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, *VCH New York*, p. 92-102, (1991).
- ZOLLINGER, H. Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publishers Inc., New York, NY, USA, (1987).