

# THÈSE

## En vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat

*Présenté par :*

***KHALDI KHADIDJA***

*Intitulé*

**ELIMINATION DE POLLUANTS EN MILIEU AQUEUX PAR  
MATERIAUX ALUMINOSILICATES D'ORIGINE  
ALGERIENNE : DIATOMITE ET DIATOMITE ACTIVEE**

*Faculté* : *Chimie*  
*Département* : *Chimie Organique Industrielle*  
*Spécialité* : *Génie des procédés*  
*Option* : *Chimie Industrielle Environnementale*

*Devant le Jury Composé de :*

<i>Membres du jury</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Domiciliation</i>
<i>BETTAHER Nouredine</i>	<i>PROFSSEUR</i>	<i>Président</i>	<i>USTO</i>
<i>HADJEL Mohammed</i>	<i>PROFSSEUR</i>	<i>Encadreur</i>	<i>USTO</i>
<i>BENDRAOUA Abd el Aziz</i>	<i>PROFSSEUR</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO</i>
<i>BENYOUCEF Abd el Ghani</i>	<i>PROFSSEUR</i>	<i>Examineur</i>	<i>Université de Mascara</i>
<i>BOUCHEKARA Mohammed</i>	<i>PROFSSEUR</i>	<i>Examineur</i>	<i>Universités de Mascara</i>
<i>DAOU MORTADA</i>	<i>PROFSSEUR</i>	<i>Examineur</i>	<i>USTO</i>

*Année Universitaire :* **2018-2019**

# Remerciements

*En préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH tous PUISSANT de nous avoir aidé et nous avoir donné la patience et le courage durant ces longues années d'étude.*

*Je tiens à remercier également mon directeur de thèse, **Mr. HADJEL MOHAMMED** Professeur à l'université USTO-MB à la fois présent et disponible et d'avoir encouragé mes initiatives au travers de la grande liberté d'actions qu'il m'a autorisé. Et beaucoup d'autonomie.*

*Je remercie également Mme la Professeure **Mme Emilia Morallon Nuñez** pour son accueil, au sein de son laboratoire de chimie physique de l'université d'Alicante, son aide, son attention et sa gentillesse tout au long du stage, qui ont fait de ce stage un moment très plaisant et intéressant. Ainsi que toute l'équipe du labo en particulier **Mr PHILIPPE, SARA et RAUL***

*Mes plus vifs et sincères remerciements vont à Monsieur **Zehhaf .AbdEL Hafid**, Docteur en chimie de l'université de Mascara. et **Benyoucef .Abd EL Ghani**, Professeur à l'Université de Mascara,. Pour leur démarche scientifique qui m'a permis d'avancer et de mieux comprendre de nombreux phénomènes et l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de la préparation de mon article*

*Mes remerciements S'adressent également à Monsieur, **Mr BETTAHER .Noureddine** Professeur à la Faculté de chimie de l'Université des sciences et technologie d'Oran pour m'avoir fait l'honneur de présider ses juges, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.*

*Mes plus vifs et sincères remerciements vont aussi à :-**Mr. BENDROUA.Abd EL Aziz** professeur à l'université des sciences et technologie d'Oran*

*A **Mr. DAOU Mortada**, professeur à l'université des sciences et technologie d'Oran*

*A Mr. **BENYOUCEF.A** professeur à l'université de Mascara*

*A Mr. **BOUCHEKARA. Mohammed** professeur à l'université de Mascara*

*De m'avoir honorée de leurs présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire et pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.*

*Ces remerciements vont aussi au corps professoral et administratif en particulier Mme la rectrice **Mme BENHARRATH Nassira** et Mme **DJEDIAI Houria** Dr de la Faculté de chimie organique industrielle de l'université des sciences et technologie d'Oran, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée. Ainsi qu'à mes amies et ma famille qui n'ont cessé de me surmonter tous les obstacles.*

*Enfin, j'espère que ce travail soit la bonne expression de ma gratitude.*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes chers parents*

*À Mon mari, et mes enfants*

*À mes frères et sœurs*

*À tous ce qui me sont chers*

L'objectif de ce travail est l'étude de la performance d'un matériau abondant en Algérie : la diatomite de Sig dans ses deux formes brute et activée .en vue d'éliminer deux polluants ; organique : herbicide (QM) et inorganique : métal lourd  $Pb^{2+}$  .En solutions aqueuses synthétiques.

En premier lieu nous nous sommes intéressés à caractériser notre matériau par différentes méthodes physico-chimiques, à savoir la fluorescence des rayons  $-X$ , le DRX, IR, MET, MEB et BET pour la mesure de la surface spécifique et autres paramètres.

Dans une deuxième partie nous avons testé notre diatomite en éliminant les deux polluants (QM) et ( $Pb^{2+}$ ) choisis comme toxiques à partir d'une solution synthétisée ,sur la diatomite brute (RD) et la diatomite modifiée ou activée acide sulfurique (MD)

Au cours de cette étude nous avons pu montrer que le plomb (II) et l'herbicide ont plus d'affinité pour la diatomite activée que la diatomite brute, ce qui nous permet de dire que l'activation a pu améliorer les capacités d'adsorption de la diatomite brute.

L'étude de quelques paramètres expérimentaux comme le pH, la concentration initiale et la température, a été étudié .Les résultats obtenus montre que l'herbicide nécessite un pH faible (2.5) et une température de 20°C ,des études sur l'adsorption des ions métalliques et des herbicides ont montré qu'elle est influencée par les propriétés physico chimique des matériaux utilisés .

**Mots- Clés :** Adsorption –quinmerac –plomb –diatomite –diatomite activée – caractérisation des diatomites-isothermes d'adsorption –études cinétique

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير نوع من المواد المعدنية السيليكاوية المتواجدة بالجزائر, وبالضبط مدينة سيق والمتواجدة غرب البلاد(الدياتوميت ) في الحالة الخام والمعدلة كيميائيا بحمض ثاني اوكسيد الكبريت في القضاء على الملوثات العضوية (مبيد الأعشاب الضارة) ومركبات غير عضوية (الرصاص) في محاليل اصطناعية .

في الجزء الأول من هذه الدراسة, تم تحديد الخواص الفيزيوكيميائية للدياتوميت الخام و الدياتوميت المعدلة حيث أنها خضعت لعدة فحوص فتبين أنها مواد سيليكاوية غنية باوكسيد الالومينيوم , كما انه ظهر لنا من خلال المقارنة أن الدياتوميت المعدلة تغيرت تركيبها من خلال ارتفاع السيليكات و غياب بعض المركبات مثل الكربونات وغيرها, كما انه تبين تغير في السطح والدي يمكن في ارتفاع نسبة الثقوب وزيادة قطرها .

في الجز الثاني اختبرنا الدياتوميت المعدلة كيميائيا في القضاء على اثنين من الملوثات :

في هذه الدراسة أظهرنا إن الرصاص و مبيد الأعشاب هم أكثر ألفة للدياتوميت المعدلة علي الخام وهنا يمكننا القول أن التنشيط أو التعديل يمكن أن يحسن من قدرة امتزاز الدياتوميت الخام

دراسة بعض المقاييس التجريبية مثل درجة الحموضة التركيز الأولي و درجة الحرارة أظهرت أن مبيد الأعشاب يتطلب انخفاض الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة.

بعض الدراسات حول امتصاص الايونات المعادن والمبيدات أظهرت أنها تتأثر بالخصائص الفيزيوكيميائية للمواد المستخدمة.

**الكلمات المفتاح :** الامتزاز-الكينمراك-الرصاص-الدياتوميت-الدياتوميت المعدلة-الخصائص الفيزيوكيميائية-الدراسة الحركية.

The objective of this work is the study of the performance of a material abundant in Algeria: the diatomite of Sig in its two forms raw and activated. In order to eliminate two pollutants; organic: herbicide (QM) and inorganic: heavy metal  $Pb^{2+}$ . In synthetic aqueous solutions.

First of all we were interested in characterizing our material by different physicochemical methods, namely -X-ray fluorescence, DRX, IR, MET, MEB and BET for the measurement of the specific surface and other parameters. .

In a second part we tested our diatomite by eliminating the two pollutants (QM) and ( $Pb^{2+}$ ) chosen as toxic from a synthesized solution, on the crude diatomite (RD) and the modified or activated diatomite sulfuric acid (MD)

In this study we were able to show that lead (II) and herbicide have more affinity for activated diatomite than crude diatomite, which allows us to say that activation has been able to improve the ability of adsorption of crude diatomite.

The study of some experimental parameters such as pH, initial concentration and temperature, was studied. The results obtained show that the herbicide requires a low pH (2.5) and a temperature of 20 ° C, studies on the adsorption of metal ions and herbicides have shown that it is influenced by the physicochemical.

**Keywords:** Adsorption -quinmerac-lead-diatomite-activated diatomite - characterization of diatomite-adsorption isotherms-kinetic studies

Résumé

Liste Des Figures

Liste Des Tableaux

Introduction Générale .....	1
Conclusion Générale.....	177
Annexe.....	180

*Chapitre I Approche Bibliographique*

I. métaux lourds.....	3
I. 1. Plomb (pb <sup>2+</sup> ).....	3
I. 2 les pesticides.....	8
II. pollution de l'eau.....	17
II. 1. Mode de pollution.....	18
II. 2. Types de pollution.....	19
II. 3. Effluents aqueux industriels.....	20
II. 4. Traitement de l'eau.....	21
III. 1. Généralité sur les diatomées.....	23
VII. processus d'adsorption.....	32
VIII. Isothermes d'adsorption.....	36
IX. Isotherme de désorption .....	39
X. Modelisation des isothermes.....	40
XI. Chaleur d'adsorption .....	44



## *Chapitre II Matériels et Méthodes*

<b>I. Introduction.....</b>	<b>55</b>
<b>II. Techniques d'analyse et de caractérisation utilisées Des Adsorbants RD et MD.....</b>	<b>57</b>
<b>II. 1. Prosimètre à gaz.....</b>	<b>57</b>
<b>II. 2. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....</b>	<b>58</b>
<b>II. 3. La diffraction des rayons x (DRX).....</b>	<b>61</b>
<b>II. 4. Spectrométrie infrarouge.....</b>	<b>64</b>
<b>II. 5. Microscopie électronique a transmission (met).....</b>	<b>66</b>
<b>II. 6. Analyse EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy) .....</b>	<b>67</b>
<b>II. 7. Spectrométrie de fluorescence x.....</b>	<b>70</b>
<b>II. 8. Analyse thermique.....</b>	<b>70</b>
<b>II. 9. Spectrométrie D'émission Atomique (ICP-Aes).....</b>	<b>73</b>
<b>V. Etude Expérimentale.....</b>	<b>78</b>
<b>V. 1. Préparation Des Solutions.....</b>	<b>78</b>
<b>V. 2. 1. Dispositif D'adsorption.....</b>	<b>81</b>

## *Chapitre III Caractérisations Des Adsorbants*

<b>I. Introduction.....</b>	<b>85</b>
<b>II. Caractéristiques Et Composition Chimique Des.....</b>	<b>85</b>
<b>III. Diffraction Des Rayons X (DRX) .....</b>	<b>88</b>
<b>IV. Spectrométrie Infrarouge (IR-TF).....</b>	<b>91</b>
<b>V. Analyse Morphologique Par MET – EDS.....</b>	<b>93</b>
<b>VI. Description Des Différentes Formes Des Diatomées.....</b>	<b>96</b>
<b>VI. 1. Les Diatomées Centrales.....</b>	<b>97</b>

<b>VI. 2 .Les Diatomées Pénales.....</b>	<b>97</b>
<b>VII. Caractérisation Texturale.....</b>	<b>101</b>
<b>VIII. Analyse Thermique.....</b>	<b>103</b>
<b>IX. Point De Zéro Charge <math>PH_{pzc}</math>.....</b>	<b>104</b>

### *Chapitre IV Adsorption Du Plomb*

#### **Introduction**

<b>I.Adsorption Du Pb Par (RD) .....</b>	<b>110</b>
<b>I. 1. Cinétique D'adsorption .....</b>	<b>112</b>
<b>I. 2. Isotherme D'adsorption.....</b>	<b>113</b>
<b>I. 3. Modelisation Des Isothermes.....</b>	<b>118</b>
<b>I. 3. 1. Isotherme D'adsorption De Langmuir.....</b>	<b>118</b>
<b>I. 3. 2. Isotherme D'adsorption De Freundlich.....</b>	<b>121</b>
<b>I. 5. Modèles Cinétiques.....</b>	<b>126</b>
<b>I. 5. 1. Modèle De La Cinétique Du Pseudo Premier Ordre.....</b>	<b>126</b>
<b>I. 5. 2. Modèle De La Cinétique Du Pseudo Second Ordre.....</b>	<b>129</b>
<b>II. Adsorption Du Pb Par MD.....</b>	<b>131</b>
<b>II. 1. Cinétique D'adsorption.....</b>	<b>132</b>
<b>II.2. Isotherme D'adsorption.....</b>	<b>133</b>
<b>II.3. Modelisation Des Isothermes.....</b>	<b>135</b>
<b>III. Influence Du Ph Sur L'adsorption.....</b>	<b>140</b>
<b>VI. Influence De La Température Sur L'adsorption.....</b>	<b>145</b>

## *Chapitre V Adsorption Du Quinmerac*

<b>Introduction .....</b>	<b>156</b>
<b>I. Adsorption Du QM par(RD).....</b>	<b>156</b>
<b>I. 1. Caractéristiques Physico-chimiques .....</b>	<b>156</b>
<b>De L'herbicide QM</b>	
<b>I.2. Cinétique D'adsorption(RD).....</b>	<b>158</b>
<b>I.3. Isotherme D'adsorption(RD).....</b>	<b>159</b>
<b>I. 3. Modelisation Des Isothermes(RD).....</b>	<b>161</b>
<b>I. 3. 1. Isotherme D'adsorption De Langmuir(RD).....</b>	<b>161</b>
<b>I. 3. 2. Isotherme D'adsorption De Freundlich (RD).....</b>	<b>163</b>
<b>I. 4. Modèles Cinétique (RD).....</b>	<b>165</b>
<b>I. 4.1 Cinétique Du Pseudo Premier Ordre Et Deuxième Ordre.....</b>	<b>165</b>
<b>II. Adsorption Du Qm Par La Diatomite Activée MD .....</b>	<b>166</b>
<b>II. 1. Cinétique D'adsorption (MD) .....</b>	<b>166</b>
<b>II. 2. Isothermes 'adsorption(MD).....</b>	<b>167</b>
<b>II. 3. Modelisation Des Isothermes(MD).....</b>	<b>168</b>
<b>II. 3. 1. Isotherme D'adsorption De Langmuir(MD).....</b>	<b>168</b>
<b>II. 3. 2. Isotherme D'adsorption De Freundlich(MD).....</b>	<b>169</b>
<b>II.5. Influence Du pH (MD).....</b>	<b>172</b>

## ***Chapitre I***

**Figure I.2.** Spéciation du Pb dans les eaux naturelles

**Figure I.2.** Spéciation du Pb dans les eaux naturelles

**Figure I.3.** a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire

**Figure. I. 4.** protocole opératoire du processus de traitement acide de la diatomite

**Fig. I. 5.** 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

**Figure I. 6.** Classification des isothermes

**Figure I. 7.** Classification selon Deboer des cinq types d'hystérésis

**Figure I. 8.** Représentation schématique d'un modèle d'adsorption en monocouche

**Figure I. 9.** Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches

*Figure I. 10. Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption*

## ***Chapitre II***

**Figure II. 2** – Orientation du détecteur

**Figure II. 3.** Schéma de la torche à plasma

**Figure II. 4.** Schéma d'un appareillage d'analyse par émission :  
source/ dispersion/ détection

## ***Chapitre III***

**Figure III. 1** - Évolution de la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  (mol/l) dans la solution surnageante au cours de 6 rinçages successifs de la diatomite avec de l'eau distillée

**Figure III. 2** - Diffractogramme de la diatomite brute (RD)

**Figure III. 3**- Diffractogramme de la diatomite activée (MD)

**Figure III. 4**– Spectre IR-TF de l'échantillon RD

**Figure III. 5**– Spectre IR-TF de l'échantillon MD

**Figure III. 10**– Distribution de taille des pores par la méthode de BJH pour RD

**Figure III. 11**– Distribution de taille des pores par la méthode de BJH pour MD

**Figure III. 12** - Isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon MD et RD

## *Chapitre IV*

**Figure IV. 1.** Cinétique d'adsorption du Pb par RD à  $C_0 = 2500$  ppm

**Figure IV. 2** - Isotherme d'adsorption du Pb par RD après 45 min d'adsorption à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 3** - Isotherme d'adsorption du Pb par RD après 1 heure d'adsorption à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 4** - Isotherme d'adsorption du Pb par RD après 24 heures d'adsorption à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 5** - Isothermes d'adsorption du Pb par RD après 45min, 1, et 24 heures d'adsorption à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 6** - Linéarisation de l'équation de Langmuir (45min) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 7** - Linéarisation de l'équation de Langmuir (3h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 8** - Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 9**- Linéarisation de l'équation de Freundlich (1h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 10** - Linéarisation de l'équation de Freundlich (3h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 11** - Linéarisation de l'équation de Freundlich (24h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 12** – modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  2500ppm par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 13** – modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  2000ppm par RD à température ambiante ( $25^\circ\text{C}$ )

**Figure IV. 14**– modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  1000ppm par RD à température ambiante (25° C)

Figure IV. 15– modèle de la cinétique du pseudo-second ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  2500ppm par RD à température ambiante (25° C)

**Figure IV. 16**– modèle de la cinétique du pseudo-second ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  1000ppm par RD à température ambiante (25° C)

**Figure IV. 17** - Cinétique d'adsorption du Pb par M<sub>2</sub> à différentes concentrations

**Figure IV. 18** – Isothermes d'adsorption du Pb par Mc (45,1H et 24H)

**Figures IV. 19** - Linéarisations de l'équation Langmuir pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD 45min

**Figures IV. 20** - Linéarisations de l'équation Langmuir pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD 1h

**Figures IV. 21** - Linéarisations de l'équation Langmuir pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD 24h

**Figures IV. 22** - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD à 45min

**Figures IV. 23** - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD à 1h

**Figures IV. 24** - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD à 24h

**Figure IV. 27** – Influence de la température sur l'adsorption du Pb (II) par la diatomite acidifiée MD

## *Chapitre V*

**Figure V-1** : Structures de l'herbicide acide 7-chloro-3-méthyle quinoline-8-carboxylique

**Figure V -2:** Cinétique d'adsorption de l'herbicide QM par RD  $C_0 = 100$  ppm, T= 20°C.

**Figure V. 3** - Isothermes d'adsorption du Quinmerac par RD après 1, 4 et 24 heures d'adsorption à température ambiante (20° C),  $2 < pH < 6$

**Figure V. 4-** Linéarisation de l'équation de Langmuir (1h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

**Figure V. 5** - Linéarisation de l'équation de Langmuir (4h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

**Figure.V. 6** - Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

**Figure V. 7-** Linéarisation de l' équations de freundlich (1h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

**Figure V. 8-** Linéarisation de l' équations de freundlich (4h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

**Figure V. 10.** Cinétique d'adsorption du QM par MD à différentes concentrations

**Figure V. 11 –** Isothermes d'adsorption du QM par MD (1, 4 et 24H)

**Figure. V. 12 -** Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)

**Figure. V. 15 -** Linéarisation de l'équation de Freundlich (24h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)

**Figure. V.18 :** Influence du pH sur l'adsorption du QM sur RD ET MD initial[QM]=100ppm

***Chapitre I***

**Tableau 1-2.** Exemples de pesticides

**Tableau I.3** propriétés physique de la diatomite de Sig

**Tableau I.4** composition chimique de quelques diatomites exploitées dans le monde

**Tableau I.5** Les principaux gisements de diatomite de l'ouest Algérien

**Tableau I.6.** Ordre de grandeur des différentes interactions

***Chapitre III***

**Tableau III. 1.** la composition chimique de la diatomite brute et modifiée

**Tableau III. 2.** Analyse des éléments chimiques de la diatomite brute et modifiée

**Tableau III. 3.** analyse quantitative des phases

**Tableau III. 4.** analyse quantitative des phases

**Tableau III. 5.** interprétation des ondes de vibrations

**Tableau III.6.** Valeurs des % en poids et % surface de (RD) et (MD)

**Tableau III.7.** Caractéristiques physico-chimiques des diatomites testées

**Tableau III.8 .** Valeurs de pH pour le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de quelques phases solides

***Chapitre IV***



**Tableau IV.1.** La capacité d'adsorption du Pb(II) sur RD en fonction de la concentration après 24 h d'adsorption

**Tableau IV.2.** Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  contenus dans des solutions aqueuses synthétiques sur RD

**Tableau IV.3.** Valeurs de  $R_L$  et type d'isotherme

**Tableau IV.4.** Énergie d'adsorption calculée par la méthode de DR

**Tableau IV.5.** Paramètres du pseudo 1<sup>er</sup> et pseudo 2<sup>ème</sup> ordre et les quantités adsorbées expérimentale à l'équilibre ( $Q_{e \text{ Exp}}$ ) et celles calculées ( $Q_{e \text{ cal}}$ ) pour les différentes concentrations du Pb(II)

**Tableau IV.6 -** Paramètres des deux modèles cinétiques pour l'adsorption du Pb(II) sur RD

**Tableau IV.7 -** Quantités adsorbées en mg/g du Pb(II) par RD et MD

**Tableau IV.8-** Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  contenus dans des solutions aqueuses synthétiques sur MD

**Tableau VI.9.** Paramètres du pseudo 1<sup>er</sup> et pseudo 2<sup>ème</sup> ordre et les quantités adsorbées expérimentale l'équilibre ( $Q_{e \text{ Exp}}$ ) et celles calculées ( $Q_{e \text{ cal}}$ ) pour les différentes concentrations du Pb(II)

**Tableau IV.10.** Constantes d'équilibre ( $\log K$ ) des réactions d'hydrolyse du Pb (II)

**Tableau IV.11.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb sur la diatomite RD et MD

## *Chapitre V*

**Tableau V.1.** Les capacités d'adsorption du Quinmerac sur la diatomite RD en fonction de la concentration après 24 h de contact ( $m = 0,5 \text{ g}$  et  $V = 50 \text{ ml}$ )

**Tableau V.2 .** Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption du QM contenus dans des solutions aqueuses synthétiques sur RD

**Tableau V.3 -** Paramètres des deux modèles cinétiques pour l'adsorption du QM sur RD

**Tableau V.4-** Paramètres des deux modèles cinétiques pour l'adsorption du QM sur MD

# **INTRODUCTION GENERALE**

## *Introduction Générale*

---

Les sols et l'eau peuvent être pollués par les activités humaines, agricoles, industrielles et domestiques, car elles y déversent en trop grande quantités des substances chimiques ou organiques, les activités humaines, agricoles, industrielles et domestiques renvoient dans les eaux et les sols de nombreux déchets.

Le développement industriel en Algérie a rendu la situation de l'environnement préoccupante, tous les intervenants en matière économique, sociale et juridique .en effet, le développement industriel est marqué ces dernières années par l'implantation de grandes usines qui déversent leurs rejets liquides dans la nature, ces rejets industriels et agricoles contribuent à la déstabilisation de l'équilibre environnemental et la perturbation de l'écosystème local.

Les polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du Corps humain .il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels et de réduire leurs quantités en dessous des seuils admissibles défini par les normes.

Pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées .néanmoins à l'heure actuelle, le développement de technologies propres et de plus en plus souhaités afin de préserver l'environnement .parmi les nombreuses techniques de dépollution, on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels comme la diatomite, ce Procédé ne nécessite pas beaucoup d'énergie, comparé à d'autres procédés électrochimiques tel que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photo catalyse .....Etc. c'est dans cet esprit que notre laboratoire s'est fixé comme objectif d'utiliser cette technique de dépollution « adsorption en batch » performante et respectueuse de l'environnement.

L'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est également très sollicitée car il présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique ; mais le procédé reste très coûteux et c'est la raison pour laquelle de nombreux chercheurs ont focalisé sur l'utilisation d'autres matériaux naturels adsorbants à faibles cout.

## *Introduction Générale*

---

L'Algérie un pays qui regorge de matériaux importants qui peuvent servir l'environnement dans le domaine d'épuration des eaux usées. Kaolin, bentonite, diatomite, chitosan, pyrophyllite, zéolite.

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés au traitement des eaux renfermant deux polluants, voir un métal lourd le plomb (II) et un herbicide quinmerac (QM) par adsorption sur un matériau mésoporeux très abondant dans notre pays .la diatomite de Sig.

**CHAPITRE I**

**APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I. METAUX LOURDS

### I. 1. PLOMB (Pb)

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Il est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre, généralement sous forme peu soluble. Des dérivés inorganiques sont présents dans les eaux, les sédiments, les sols, l'atmosphère et éventuellement en microtraces chez les organismes vivants.

Le Pb natif est rare, et dû à son caractère chalcophile il est associé au gisement de sulfures, on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre [1, 2].

D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO<sub>3</sub>) et l'anglésite (PbSO<sub>4</sub>). La stabilité de ces minéraux est régie par les conditions environnementales (fig. I.1).

Le Pb a deux états d'oxydation 2+ et 4+. L'état tétravalent est un très fort oxydant, mais il n'est pas fréquent dans l'environnement, en revanche l'état divalent est le plus stable dans l'environnement [3]. Pb<sup>2+</sup> en solution dans les eaux naturelles va être complexé par les carbonates, parce que ces eaux se trouvent en général dans un domaine de pH entre 6 à 8 unités. Toutefois dans les eaux acides, Pb sera associé aux sulfates (PbSO<sub>4</sub>), selon la réaction :  $PbS + 2O_2 \rightarrow PbSO_{4(s)}$ , alors que pour des pH élevés (plus de 8 unités) le Pb se trouvera sous forme complexe avec des hydroxydes (fig. I.2). Toutefois, la spéciation peut varier de manière importante en fonction des concentrations en chlore et phosphore [4].

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique [5], [6]. Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80% des émissions de Pb dans l'environnement [7, 6, 8, 9, 10].

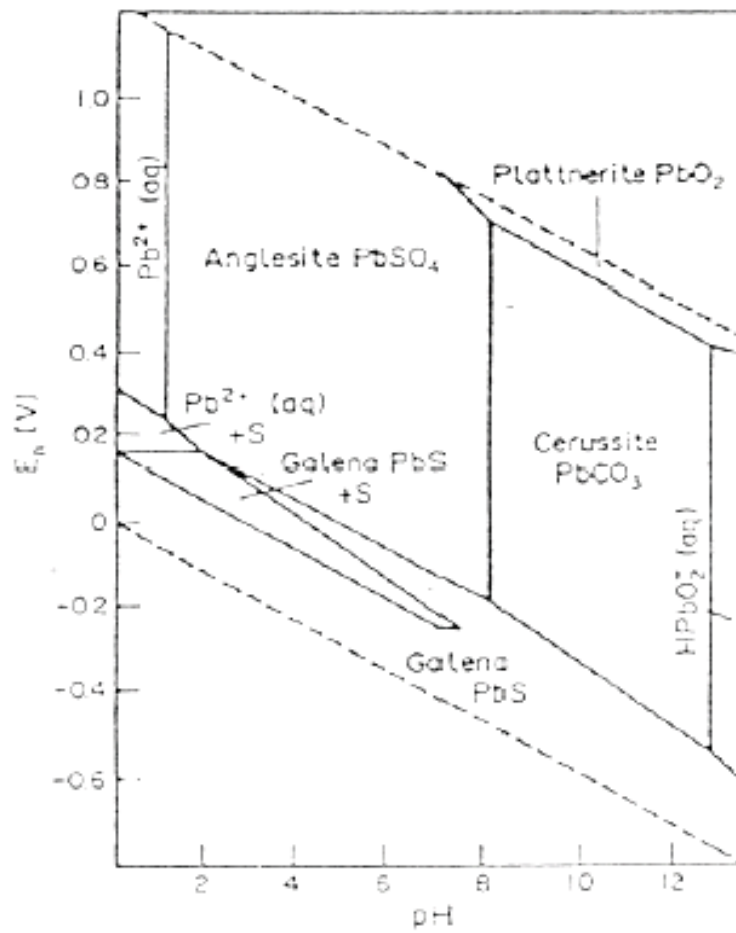


Figure I.1. Champs de stabilité des minéraux de Pb [7]

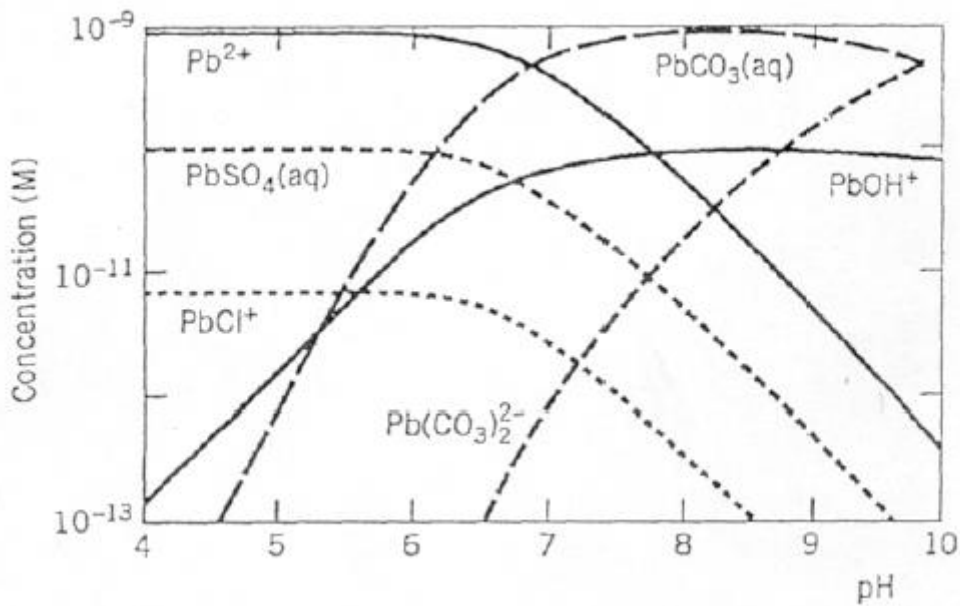


Figure I.2. Spéciation du Pb dans les eaux naturelles [11]

Le potentiel d'oxydoréduction (Eh) exprime le flux d'électrons des agents réducteurs vers les agents oxydants. Il est contrôlé par l'activité des électrons en solution [12].



Bien que le plomb garde globalement le même état d'oxydation dans les milieux naturels, sa mobilité va néanmoins être affectée par des variations de potentiels redox du milieu. Ces variations sont susceptibles de modifier la chimie de la phase aqueuse, pouvant entraîner des phénomènes de précipitation de minéraux contenant du plomb. A l'inverse, ces variations de potentiel redox peuvent entraîner la dissolution de phases porteuses de plomb. Une augmentation de la solubilité du plomb et du zinc est observée lorsque le potentiel redox diminue [13]. Une diminution de la teneur en eau ou en matière organique favorise une augmentation du potentiel redox [14]. Ces réactions d'oxydoréduction influencent fortement le devenir des éléments traces métalliques (ETM) en solution.

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Très facile à fondre et mettre en forme, il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. En alliage avec l'étain et l'antimoine il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie [15].

Actuellement plusieurs applications de ce métal sont encore trouvées, bien que beaucoup d'applications historiques du plomb ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants [7, 15]. Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse [15].

Le plomb est aussi utilisée dans l'industrie du verre et cristal, son utilisation abaisse la température de fusion et assure une meilleure transparence. Il est d'une grande utilité pour la protection contre les radiations (les rayons  $\gamma$  et les rayons x). Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb [7, 15]. En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 %



de la consommation de plomb (une batterie contient environ 8,6 kg de Pb). Les pigments, peintures et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation [15].

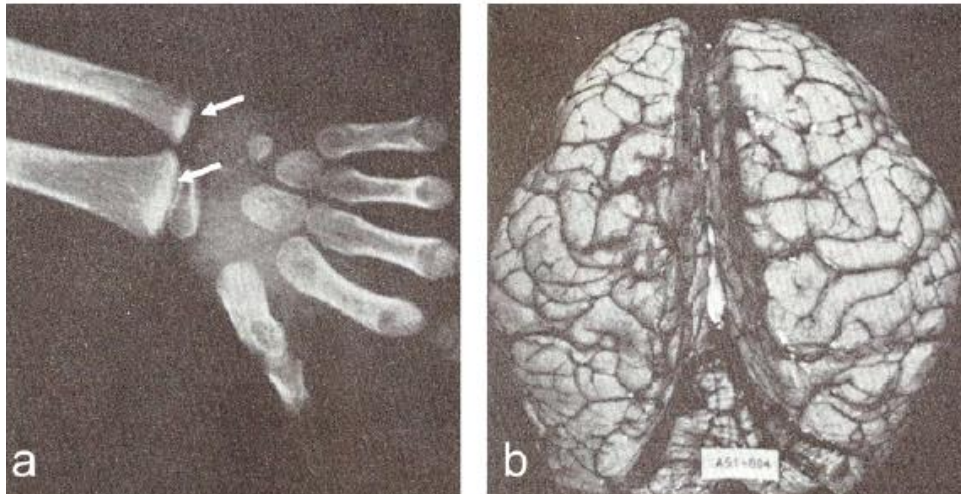
A la différence de l'As et le Zn, le Pb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique bien connu [5]. Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. L'Organisation Mondiale de la Santé signale aussi le risque grave produit par la forme de Pb inorganique introduite à l'homme par la consommation de l'eau [16].

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques [7, 17]. Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le Ca dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies (fig. I.3 a). Enfin, des cas de stérilité ont été aussi détectés quand l'exposition au Pb est prolongée [18]. Finalement chez la femme enceinte, le plomb passe facilement la barrière placentaire par diffusion, d'où un risque d'exposition prénatale [19].

Les troubles neurologiques sont des affections des systèmes central et périphérique, les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, ces troubles sont la conséquence des changements produits dans le cerveau par l'empoisonnement au Pb (Fig. I.5 b). Les enfants sont plus affectés par ces effets du Pb que les adultes [7, 17, 18, 19].

Le plomb se diffuse rapidement vers les différents organes comme le cerveau, les dents, les os, par la circulation sanguine. La demi-vie du plomb dans les tissus mous et dans le sang est de 30 jours environ, mais elle passe de 1 à 10 ans dans les os [20]. En général, le plomb dans le corps humain se répartit comme suit :

- 1 à 2 % dans le sang,
- 5 à 10 % dans les tissus mous (rein, foie, rate),
- Plus de 90 % est fixé sur les os.



**Figure I.3. a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb. Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire [21].**

L'élimination du plomb se fait majoritairement par les urines, puis par les fèces, la salive, la sueur et enfin par les ongles et les cheveux.

La contamination des écosystèmes par le plomb peut être à l'origine d'une exposition humaine. Il est donc important d'établir des seuils de qualité, notamment pour l'eau, l'air ambiant extérieur mais aussi dans les denrées alimentaires. Selon l'OMS les teneurs limite permises dans les eaux de consommation et dans l'air sont respectivement 10  $\mu\text{g/l}$  et 0,5 $\mu\text{g/l}$ .

Pour ce qui est de l'interaction du Plomb avec l'argile, Bittlél et Miller (1974) [22] ont établi un ordre de réactivité pour son adsorption sur 3 types de minéraux argileux : kaolinite > illite > montmorillonite. Cependant Li L. Y et Li R. S [23] montrent, qu'un sol riche en illite adsorbe plus de plomb qu'une kaolinite et ils attribuent ce résultat aux différences de charge de surface entre la kaolinite et l'illite. Parmi les minéraux argileux, on compte aussi la vermiculite qui présente une forte affinité pour les réactions d'échange avec le plomb [24].

## I. 2 LES PESTICIDES

### I.2.1. DEFINITION

Le mot « pesticide », emprunté à la terminologie anglaise, englobe toutes les substances chimiques utilisées pour lutter contre les organismes vivants (microbes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles aux cultures et récoltes, à la santé humaine et vétérinaire, ainsi qu'aux bâtiments et surfaces non agricoles (routes, voies ferrées ...) [25, 26].

Dans le langage courant, le terme pesticide est généralement associé à un usage agricole de ces substances, or le terme générique englobe également les usages domestiques et urbains. D'un point de vue réglementaire, on distingue les produits utilisés principalement pour la protection des végétaux, que l'on appelle « produits phytopharmaceutiques » ou plus communément « produits phytosanitaires » (Directive 91/414/CE).

En général, un produit phytosanitaire est une préparation constituée d'une ou plusieurs matières actives responsables de l'effet du pesticide, auxquelles sont ajoutées d'autres substances n'ayant pas d'activité biologique telles que des solvants, des tensioactifs, des anti moussants. Ces adjuvants servent à améliorer l'efficacité des pesticides et à faciliter leur emploi [25]. L'ensemble des opérations conduisant à l'obtention d'une préparation commerciale à partir d'une matière active porte le nom de formulation. En France, il existe aujourd'hui près de 8000 formulations commerciales dérivées à partir de 500 substances actives différentes. Préalablement à leur mise sur le marché, ces formulations sont soumises à une procédure d'évaluation de leur efficacité sur leurs cibles supposées et des risques que leur emploi peut présenter pour l'utilisateur, le consommateur et l'environnement [27, 28].

Les pesticides sont introduits volontairement dans le milieu en vue d'une action positive : protéger les culture vis-à-vis des maladies, des ravageurs ou de la concurrence des mauvaises herbes. Cependant, les produits phytosanitaires peuvent être potentiellement toxiques pour des organismes non cibles (végétaux

ou animaux). Il convient donc de s'interroger sur leur devenir après leur application sur les sols ou les cultures et d'évaluer les risques de contamination de la ressource en eau et/ou de l'atmosphère [29].

### **I.2.2.CLASSIFICATION**

Les produits phytosanitaires peuvent être classés en fonction des organismes-cibles qu'ils visent. Les principales catégories de pesticides sont les herbicides, les insecticides, et les fongicides. Les pesticides peuvent être également classés en fonction de leur nature chimique en molécules inorganiques, organométalliques et organiques. Les pesticides organiques, de loin les plus nombreux, appartiennent à plus de 80 familles chimiques. Ces familles sont définies par un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. Le tableau 1-2 qui présente quelques exemples choisis de pesticides rend compte de la grande diversité des molécules. La présence de certains groupements fonctionnels et/ou atomes confère aux pesticides certaines propriétés physico-chimiques (ionisabilité, hydrophobie, solubilité, persistance). Par exemple, un pesticide possédant un groupement donneur ou accepteur de proton est susceptible de s'ioniser. Un pesticide comprenant des atomes de chlore est généralement récalcitrant à la dégradation. Toutefois, il est important de souligner que la connaissance de la famille chimique à laquelle un pesticide appartient ne suffit pas à elle seule à la définition de ses propriétés ni à la prédiction de son comportement dans l'environnement.

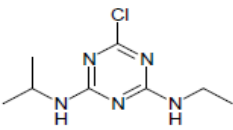
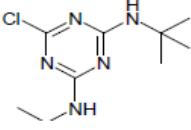
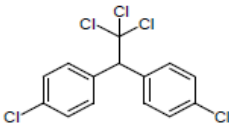
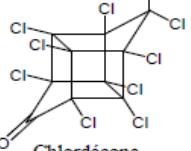
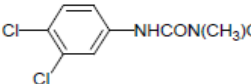
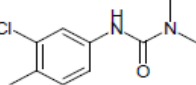
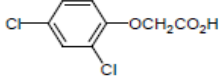
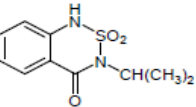
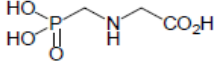
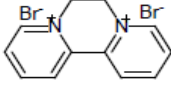
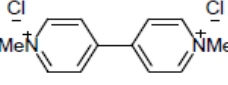
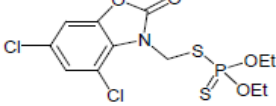
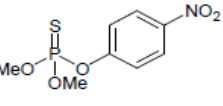
Parmi les familles qui suscitent le plus d'intérêt en France et dans le monde, citons les triazines et les organochlorés. Les triazines comptent parmi les plus anciens herbicides, les recherches sur ces composés ayant commencé dans les années 50. Dans cette classe, on trouve l'atrazine, l'un des herbicides les plus employés dans le monde. L'utilisation de l'atrazine est interdite en France depuis 2003 et dans l'Union Européenne depuis 2007 avec la décision 2004/141/CE à cause des risques écotoxicologiques et de pollution des eaux souterraines que présente cet herbicide. Selon une étude de l'Ifen (2007) [28], l'atrazine et ses trois métabolites (l'atrazine déséthyl, l'atrazine déisopropyl et la 2-hydroxyatrazine) figurent parmi les substances

les plus quantifiées en 2005 dans les eaux souterraines en France. Le terbuméton (molécule étudiée dans ce mémoire), un herbicide appartenant à cette même famille des triazines a été détecté dans les eaux de captage alimentant la ville de Reims à des teneurs voisines ou parfois supérieures à la limite de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  fixée par la Communauté Européenne pour les eaux destinées à la consommation humaine.

Les organochlorés sont représentés par un grand nombre de composés chimiques contenant plusieurs atomes de chlore. Deux insecticides connus de cette famille sont le dichlorodiphényltrichloroéthane, plus connu sous le nom de DDT, et le chlordécone.

Présentant des effets néfastes pour la vie animale, l'usage du DDT en agriculture a été interdit dans la plupart des pays développés au cours des années 1970 et 1980 mais reste aujourd'hui encore toléré dans les pays tropicaux pour la lutte contre les épidémies telles que le paludisme et le typhus. Quant au chlordécone, ce composé pose actuellement le problème d'une contamination généralisée des écosystèmes antillais où il n'a été interdit qu'en 1993, alors qu'il est interdit en France métropolitaine depuis 1990 et aux Etats-Unis depuis 1976 [30]. Toxiques, bioaccumulés dans les tissus vivants et lentement dégradés dans les sols, ces deux composés organochlorés (DDT et chlordécone) réunissent les critères qui permettent de les considérer comme des polluants organiques persistants.

Tableau 1-2. Exemples de pesticides

Famille chimique	Exemples de pesticides	
Triazines	 atrazine	 terbutylazine
Organochlorés	 DDT	 Chlordécone
Urées substituées	 linuron	 Chlorotoluron
Acides et amines	 acide 2,4-dichloro phénoxyacétique	 bentazone
Amino-phosphonates	 glyphosate	
Bipyridinium Ammoniums quaternaires	 diquat	 paraquat
Organophosphorés	 phosalone	 parathion

### I.2.3.MODES D'ACTION

Selon la nature de leur cible, les pesticides peuvent être classés en trois principales catégories : les herbicides (contre les mauvaises herbes), les insecticides (contre les insectes) et les fongicides (contre les champignons). L'action des pesticides sur les organismes vivants qu'ils visent se fait suivant différents modes.

Les herbicides peuvent agir sur les adventices se trouvant en concurrence avec une culture donnée en inhibant la photosynthèse ou les réactions enzymatiques impliquées dans la synthèse des lipides et des acides aminés chez les mauvaises herbes. D'autres herbicides agissent en perturbant la division cellulaire et la croissance

des adventices. La notion de sélectivité est également importante : dans des conditions d'emploi bien définies, certains herbicides sont sélectifs et ne contrôlent que certaines plantes parmi celles qui sont traitées, d'autres sont non sélectifs (dits encore totaux ou à large spectre) et leur action touche toutes les espèces végétales traitées.

Concernant les insecticides, leurs effets toxiques s'exercent sur des fonctions vitales de l'insecte telles que la transmission de l'influx nerveux et la respiration. Les insecticides agissent par contact, ou par inhalation ou ingestion des molécules par l'insecte.

Les fongicides peuvent contrôler les champignons en affectant leur respiration ou leur division cellulaire ou en inhibant la biosynthèse des acides aminés et des stéroïdes.

Une autre distinction est faite selon le mode d'action des produits phytosanitaires. Certains pesticides peuvent agir sur la partie de l'organisme vivant (plante, insecte ...) avec laquelle ils entrent en contact et sont alors dits « de contact » ou peuvent être absorbés par la plante et circuler dans les vaisseaux conducteurs avec la sève et sont qualifiés dans ce cas de « systémiques ».

#### **I.2.4. RETENTION DES PESTICIDES DANS LE SOL**

Dès leur application, les produits phytosanitaires se dissipent dans les différents compartiments du milieu naturel en suivant différentes voies : la volatilisation, l'entraînement vers les eaux de surface par ruissellement, le transfert vertical à travers les sols, la photolyse, l'absorption par les organismes vivants ...

Au niveau du sol, deux processus majeurs conditionnent le devenir des pesticides : la dégradation (biotique et abiotique) et la rétention par la matrice solide du sol (phénomènes d'adsorption-désorption). Une fraction du pesticide peut rester mobile dans la solution du sol et constitue la fraction dite disponible. En effet, le pesticide va être disponible, pour les organismes vivants (plantes, microorganismes), on parle dans ce cas de biodisponibilité mais également, pour l'entraînement en profondeur vers les eaux souterraines, engendrant ainsi leur contamination.

La rétention des produits phytosanitaires dans les sols est un processus important car il régule la persistance des pesticides, leur biodisponibilité et leur transfert vers les eaux de surface <et souterraines. D'une manière générale, la rétention des pesticides au niveau du sol limite leur dégradation et réduit leur transfert vers les nappes [31-32].

### I. 3. DEFINITION DES PHENOMENES D'ADSORPTION-DESORPTION

La rétention est l'un des processus majeurs auxquels sont soumis les pesticides dans le sol. Le terme « rétention » englobe l'ensemble des phénomènes physico-chimiques et biologiques qui conduisent à une immobilisation plus ou moins longue des pesticides : absorption par les végétaux ou par la microflore du sol, précipitation, adsorption.

L'adsorption des pesticides par le sol est le processus de rétention le plus étudié et le mieux connu. L'adsorption *sensu stricto* est définie comme un phénomène interfacial qui correspond au transfert d'ions ou de molécules (les pesticides) depuis une phase fluide (la solution du sol) et à leur accumulation sur la phase solide du sol constituée par les minéraux et la matière organique [26, 33].

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé désorption. Il correspond à la libération dans la solution du sol de molécules préalablement adsorbées sur la phase solide. L'étude de la désorption permet de renseigner sur la réversibilité de l'adsorption des pesticides et éventuellement de fournir des informations sur la nature des interactions sol pesticides mises en jeu. La désorption peut ne pas être complètement réversible, on est alors en présence d'un phénomène d'hystérésis. L'hystérésis peut avoir plusieurs explications dont la diffusion lente des molécules hors de la microporosité, la rétention irréversible des pesticides due à des interactions spécifiques avec les surfaces adsorbantes du sol, le piégeage physique des molécules dans les agrégats du sol ou dans la matière organique, les pertes de pesticide par dégradation et/ou volatilisation [26, 34].



### **I.3.1.FACTEURS INFLUENÇANT LA RETENTION DES PESTICIDES DANS LE SOL**

L'intérêt porté à la rétention des produits phytosanitaires dans les sols a débuté dans les années 60 [35-36]. Depuis, les données cumulées ont permis de mieux comprendre le comportement des pesticides dans les sols et de cerner de nombreux aspects relatifs à leur adsorption et transfert. Cependant, malgré certaines études consacrées à ce sujet depuis plus de quatre décennies, il reste très difficile de connaître avec précision la contribution relative des différents constituants du sol à la sorption d'un pesticide donné. En effet, les constituants du sol sont nombreux, de nature complexe et hétérogène et des interactions organo-minérales ont souvent lieu [37, 38]. De plus, les pesticides sont très diversifiés et couvrent une large gamme de propriétés physico-chimiques.

Dans la littérature, la rétention des pesticides par les sols est considérée comme étant la résultante, à la fois, des propriétés physico-chimiques des pesticides et de celles du sol.

Nous avons donc fait le choix dans cette synthèse bibliographique de présenter les différents facteurs influant sur la rétention des pesticides en les classant en deux types : ceux liés aux caractéristiques des sols et ceux liés aux propriétés des pesticides.

### **I.3.2.FACTEURS LIES AUX PROPRIETES DU SOL**

La matière organique est souvent décrite comme le constituant majoritairement responsable de la rétention des pesticides par les sols. Ce rôle prépondérant est surtout observé dans le cas des pesticides non ionisés [39-40]. En effet, la littérature abonde en travaux où la matière organique apparaît comme le paramètre le mieux corrélé à l'adsorption des pesticides sur la phase solide du sol. Parmi les travaux s'y rapportant, citons l'exemple de l'isoproturon. De nombreuses études ont montré que la rétention de cet herbicide est une fonction croissante de la teneur en MO des sols [32, 41-42]. C'est ainsi que certaines pratiques culturales visant à enrichir les sols cultivés en carbone organique ont pour conséquence l'accroissement de leurs capacités de

rétenion vis-à-vis des produits phytosanitaires. Majumdar et al. Ont constaté pour un sol ayant reçu des doses croissantes de fumier, que les quantités adsorbées de métribuzine augmentent avec la dose de fumier apportée [43]. L'observation de Kumar et al. Concernant l'accroissement de la capacité de rétenion de l'azoxystrobine suite à l'apport de compost au niveau du sol va dans le même sens [44]. Par ailleurs, un sol ayant subi une destruction partielle de sa MO, voit sa capacité de rétenion décroître par rapport à celle du même sol ayant conservé sa teneur initiale en carbone organique [45-46]. Les données d'adsorption compilées par Coquet et al. pour trois herbicides (l'isoproturon, le métamitron et l'atrazine) et 14 sols montrent une grande variabilité de la rétenion expliquée à plus de 97 % par les variations de la teneur en carbone organique des sols [47].

Par ailleurs, plus récemment, de nombreuses équipes ont porté leur intérêt sur la nature de la matière organique du sol car l'adsorption des pesticides par les sols est influencée non seulement par la quantité de MO mais également par ses propriétés physico-chimiques. Ainsi, une multitude de travaux ayant pour objet la caractérisation de la matière organique du sol ont été publiés en vue d'établir des relations entre la composition de la MO et les capacités de rétenion des polluants organiques [48-49]. A cet égard, la résonance magnétique nucléaire à l'état solide s'avère être un outil fréquemment utilisé en vue d'une meilleure compréhension des interactions pesticide-MO à l'échelle moléculaire [34, 50-51] Par exemple, Ahmad *et al.* Ont montré que la rétenion de deux pesticides non ioniques (le carbaryl et le phosalone) est corrélée positivement à l'aromaticité de la MO et négativement à la teneur en carbone aliphatique [52].

Une étude analogue conduite par Ahangar *et al.* a abouti aux mêmes conclusions pour le diuron [38]. De même, Benoit *et al.* Ont mis en évidence que l'adsorption de l'isoproturon et du diflufénicanil augmente avec les caractères hydrophobe et aromatique de la matière organique particulaire du sol [53]. Néanmoins, certaines études ont démontré que la contribution du carbone aliphatique ne peut être ignorée pour un grand nombre de polluants organiques (HAP, pesticides) [54]. Le degré d'humification de la matière organique des sols est également un des facteurs

qui déterminent sa composition chimique [54-55]. La décomposition de la MO s'accompagne en général d'une augmentation des C-alkyl et d'une diminution des O-alkyl [56]. Ces changements ne sont pas sans conséquences sur l'affinité des matières organiques pour les pesticides. En effet, plusieurs travaux ont montré que la MO peu décomposée présente des capacités d'adsorption plus importantes que celles de la MO humifiée [57]. L'origine de la MO affecte également sa composition chimique. Par exemple, selon Chen *et al.* [58], la conversion de la forêt naturelle en forêt plantée par l'homme a engendré une augmentation de la fraction C-alkyl de la MO, au détriment de la fraction O-alkyl.

#### **I.4. LES DIFFERENTES ETUDES PUBLIEES DANS LE DOMAINE DE L'ADSORPTION SUR DES HERBICIDES**

##### **I.4.1. Élimination de l'acide QUINMERAC (QM)**

La littérature fournit peu d'informations sur l'élimination et la dégradation des cet herbicide étudié dans ce manuscrite (QM) lors du processus d'adsorption. Cependant, il a surtout été étudié du point de vue électro adsorption, photochimique et élimination.

Du point de vue photochimique, les premières études ont été réalisées sur la photolyse directe en systèmes aqueux. Actuellement, les recherches s'orientent de plus en plus vers l'utilisation des procédés avancés d'oxydation. Dans ce qui suit, nous allons résumer brièvement les principaux travaux cités dans la littérature concernant ce substrat, à intérêt environnemental croissant en se basant essentiellement sur le travail de Pinna *et al.*, ont étudié la photolyse directe des deux herbicides quinoléine, 3-méthylquinoléine-8-7-chloro-carboxylique (MEQ) et le 3,7-dichloroquinoline-8-carboxylique (QCL) dans une solution aqueuse à différentes longueurs d'onde d'irradiation, ils ont étudié aussi l'effet de l'irradiation par la lumière du soleil en présence de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Les auteurs ont remarqué que cette méthode est un moyen important pour désintoxication de ces deux herbicides seulement en présence d'un photocatalyseur efficace, comme l'oxyde de titane qui offre des produits

inoffensifs pour l'environnement. D'autre part, la lumière UV est très efficace pour la dégradation de MEQ [59].

Dans ce contexte, Pintado et al. ont rapporté l'électroréduction d'acide 8-quinoléinecarboxylique et son dérivé quinmérac par la voltamétrie cyclique d'impulsion sur des électrodes de mercure. Les tests ont trouvé que l'utilisation des agents tensioactifs est essentielle pour éviter l'adsorption de réactifs sur la surface du mercure [60].

Bernabeu et al., ont essayé de proposer une technique de traitement électrochimique par le potentiostatique dans une cellule électrochimique de filtre-pressé pour éliminer les polluants de l'acide 8-quinoléinecarboxylique par adsorption sur un tissu de charbon actif (ACC) dans milieu aqueux. Ces auteurs, ont montré que la capacité d'adsorption de l'ACC est quantitativement améliorée en présence d'un champ électrique (processus d'électroadsorption) pour atteindre des valeurs de 96% par rapport à 55% en l'absence de potentiel appliquée. En outre, les résultats indiquent que l'efficacité d'élimination par le traitement cathodique plus élevée que le traitement anodique [61].

Pusino et al., ont étudié l'influence d'adsorption des herbicides (l'acide quinmérac-7-chloro-3-méthylquinoléine-8-carboxylique (QM) et l'acide quincloraque-3,7-dichloroquinoline-8-carboxylique (QCl)) sur la montmorillonite modifiée par différents cations ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) en solution aqueuse [62].

## II. POLLUTION DE L'EAU

La contamination des eaux est un souci majeur pour la protection des écosystèmes et des ressources en eaux. Elle est l'objet de beaucoup d'études aussi bien au niveau des eaux superficielles que souterraines.

La contamination par tous les intrants peut être de différentes sortes selon l'eau et son emplacement. Pour l'eau superficielle, elle peut être :

- ▶ directe et volontaire par une utilisation normale ou abusive des produits phytosanitaires (lutte antiacridienne, utilisation des pesticides ou engrais dans l'agriculture...) et encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc.....),
- ▶ indirecte par ruissellement ou transfert des produits lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol.
- ▶ la conséquence de l'eutrophisation qui est due à la présence des plantes ou autres êtres vivants.

## **II. 1. MODE DE POLLUTION**

Toutes ces contaminations peuvent être classées en trois types de pollutions liés aux modes de propagation : les pollutions accidentelles, pollutions diffuses et pollutions anthropiques.

### **II. 1. 1. POLLUTIONS ACCIDENTELLES**

Le plus souvent, les pollutions ponctuelles se trouvent liées aux grandes activités industrielles ou agricoles. Elles peuvent aussi résulter d'un accident de transport ou d'une catastrophe naturelle sur des usines ou stockages des produits qui vont engendrer cette pollution.

### **II. 1. 2. POLLUTIONS DIFFUSES**

Elles résultent de la propagation de l'agent responsable de la pollution par différents vecteurs de transport, qu'il soit utilisé de façon habituelle pour des usages courants ou non. Le lessivage des pesticides du sol et le transport des matières actives par le vent dans les zones parfois même inaccessibles en sont des exemples concrets et très inquiétants (présence de la pollution de certains pesticides au pôle Nord).

### **II. 1. 3. POLLUTION ANTHROPIQUE**

Elle est souvent attribuée à la présence de la flore dans les eaux surtout si ces eaux sont stagnantes ou si leur renouvellement reste très occasionnel et limité dans le temps. Donc cette pollution résulte de l'eutrophisation qui est la modification du rapport N/P dans l'eau. Ce déséquilibre entraîne entre autre la prolifération des plantes et algues causant ainsi la diminution du taux de l'oxygène nécessaire à la vie de la faune et de la flore aquatiques.

La pollution peut être définie comme une conséquence d'une cause bien précise : la pollution agricole, la pollution urbaine et la pollution industrielle. Cette classification donne l'origine de la pollution qui pourra sous-entendre pour les spécialistes du domaine l'ensemble des intrants dans le milieu en fonction de la zone en question, du mode de vie de sa population et de son développement.

## **II. 2. TYPES DE POLLUTION**

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la température...), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...). Pour mieux évaluer la pollution, il existe des paramètres qui permettent d'estimer l'ampleur de celle-ci en fonction de son type.

### **II. 2. 1. POLLUTION CHIMIQUE**

Elle est due à l'entrée d'un élément (ou plusieurs) indésirable dans la composition chimique de l'eau initialement destinée à un usage bien précis. Deux types de paramètres permettent d'évaluer l'état de cette pollution :

Les paramètres globaux : ils résultent de la juxtaposition des effets de plusieurs substances en même temps comme le pH, la conductivité, la turbidité, la Demande Chimique en Oxygène (DCO),... etc. La DCO d'une eau représente l'ensemble de toutes les espèces chimiques oxydables, organiques et minérales, dissoutes ou en suspension,

Les paramètres spécifiques qui caractérisent un composé particulier ou plusieurs de propriétés chimiques semblables.

## **II. 2. 2. POLLUTION PHYSIQUE**

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau. Le rejet d'eau chaude des centrales nucléaires dans les cours d'eau constitue la préoccupation de nombreux pays.

## **II. 2. 3. POLLUTION MICROBIOLOGIQUE**

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques [63]. L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins. Les bactéries pathogènes sont responsables des principales maladies hydriques. Les parasites sont eux aussi la cause de plusieurs autres maladies (hépatite infectieuse, méningite, ...etc.).

## **II. 3. EFFLUENTS AQUEUX INDUSTRIELS**

Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux, hydrocarbures, solvants, polymères, huiles, graisses, sels, ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes. En particulier, s'il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques d'une part et les polluants salins d'autre part, la coexistence des deux en quantité significative au sein du même effluent pose problème.

Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait des traitements spécifiques. Une dernière difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenne dans le temps peut donc se révéler insuffisante.

## **II. 4. TRAITEMENT DE L'EAU**

Le terme « traitement de l'eau » englobe tout à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissant depuis de nombreuses années, puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile.

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit, des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution. Par exemple, la non-biodégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération.

Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques. Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série.

### **II. 4. 1. TRAITEMENTS PHYSIQUES**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, et l'adsorption [64, 65].

Parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, le charbon actif occupe d'ailleurs une place de choix, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée pour de nombreux composés chimiques.



## II. 4. 2. TRAITEMENTS THERMIQUES

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération (de fortes dépenses énergétiques). Cette technique devrait être limitée uniquement au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Une mise en place d'un dispositif de traitement de fumée émise est nécessaire.

## II. 4. 3. TRAITEMENTS BIOLOGIQUES

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boue activée, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, ...etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre.

Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénoliques peuvent inhiber la croissance des micro-organismes présents dans les boues activées des 400 mg.l<sup>-1</sup> [66, 67].

## II. 4. 4. TRAITEMENTS CHIMIQUES

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante.

L'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV ou des

catalyseurs peut en améliorer l'efficacité. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation en voie humide)...

### III. GENERALITE SUR LA DIATOMITE

#### III. 1 LES DIATOMEES

Les diatomées sont des algues unicellulaires caractérisées par le fait qu'elles sont les seuls organismes unicellulaires à posséder une structure externe siliceuse enveloppant totalement la cellule, transparente et rigide, cette enveloppe, appelée frustule, est associée à des composants organiques et est formée de deux thèques emboîtées à symétrie remarquable, la silice qui la compose est faiblement cristallisée (semblable à du verre). Actuellement les géologues identifient plus de 12000 espèces, d'après certains auteurs, il en existerait près d'un million.

Le frustule est composé de deux parties ou thèques s'emboîtant l'une dans l'autre à la manière 'une boîte. chacune de ces deux parties est elle-même composée de deux éléments, le premier, la valve, plus ou moins bombée (rarement plate) le second élément, le cingulium, est une paroi verticale entourant la valve qui peut être formée d'une simple bande siliceuse ou comporter plusieurs bandes. [68]

Les diatomées ont la capacité unique d'absorber la silice hydrosoluble, actuellement dans l'environnement normal, pour former un cadre fortement poreux, pourtant rigide, squelettique et silice amorphe [69].

La dénomination « diatomées » a été retenue après que Augustin Pyramide Comdolle (1778-1841), en 1805, baptisât *Diatoma* un genre de diatomée d'eau douce. En Grec, *diatomos* signifie « coupée en deux » plus exactement, l'aptitude de la diatomée mère à se diviser pour donner deux diatomées filles identiques.

Les diatomées sont divisées en deux ordres :

- les diatomées centrales présentent une symétrie radiale et ont un frustule qui a la forme soit d'un disque, plus ou moins épais soit d'un tube cylindrique ou non
- les diatomées pénales présentent une symétrie bilatérale et un frustule plus ou moins allongé.

La forme en disque ou cylindre n'est pas toujours évidente chez les diatomées centrales et les diatomées pénales peuvent avoir une forme en croissant en baguettes, en S en vrille, être resserrées au milieu ou avoir deux extrémités dissemblables comme indique la figure (frustules hétéro polaires ).

### III 1.2.LA DIATOMITE DE SIG :

Est une roche siliceuse très légère, très poreuse (50à70%) d'eau dont la couleur claire à l'affleurement varie du gris clair au bleu vert voir au blanc, en fonction des altérations, des impuretés qui est sont contenues (matière organiques, argile..... ),et des degrés d'humidité ,cette roche tendre et très faiblement consolidée ,de débite facilement en lits ,chaque lits correspond le plus souvent à une année de sédimentation [70-71] .

Il existe plusieurs synonymes pour désigner cette roche, le kieselguhr, bien sur mais aussi trigoli, farine fossile, blanc d'Espagne terre d'infusoires et la terre diatomée [72]

Les gisements de diatomite sont habituellement classés par catégories basées sur leur origine :

- **les gisements marins** : d'eau douce ou d'eau salée
- **les gisements continentaux** : essentiellement lacustres et situés dans des contextes volcaniques.

La plupart des gisements d'intérêt économique sont d'âge miocène et d'origine lacustre.

### III 1.2.LA QUALITE DE LA DIATOMITE

La couleur foncée et brune des diatomites est due à la présence des impuretés y compris les résidus d'usine, la couleur joue également un rôle important, le minerai doit être aussi blanc que possible. Dans un gisement de diatomite, les couches les plus pures sont généralement les plus blanches [73] les kieselguhrs naturels d'origine algérienne sont pollués par une grande quantité de carbonates de calcium, le niveau de  $\text{CaCO}_3$  est supérieur à 10% le kieselguhr aura un mauvais goût et un pH basique, en fonction de la formation de complexes de bases au cours de la dissolution de  $\text{CaCO}_3$ [74].

### III 1.3.LES PRINCIPALES PROPRIETES :

L'intérêt que présentent les produits diatomiques pour différentes applications est lié à leurs caractéristiques intrinsèques et fondamentales : la composition chimique et la structure physique et aux autres propriétés qui en découlent (inertie chimique, réflectivité, porosité, densité, capacité d'absorption, surface spécifique ....)

**Tableau I.3** propriétés physique de la diatomite de Sig[75].

<b>pH</b>	<b>7.9</b>
<b>Diamètre des Pores</b>	<b>200à2000 <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>Porosité totale</b>	<b>72%</b>
<b>Perméabilité</b>	<b>&lt;2%</b>

**Tableau I.4** composition chimique de quelques diatomites exploitées dans le monde [76] rapport BRGM

Oxides	chine	Danemark	Espagne	Etats unis	France	Mexique
$\text{SiO}_2$	90.07	67.80	88.60	89.70	91.60	91.20

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.98	10.30	0.62	3.72	1.50	3.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67	6.85	0.20	1.09	2.20	0.70
TiO <sub>2</sub>	0.09	1.21	0.05	0.10	--	0.16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.21	--	0.10	--	0.05
CaO	0.39	1.35	3	0.30	0.20	0.19
MgO	0.28	1.64	0.81	0.55	0.30	0.42
Na <sub>2</sub> O	0.22	0.46	0.50	0.31		0.03
K <sub>2</sub> O	0.35	1.47	0.39	0.41		0.24
perte au feu	6.30	7.91	5.20	3.70	3.40	3.60
Total	100.41	99.20	99.37	99.98	99.20	99.89

### III 1.4. STRUCTURE DE LA DIATOMITE :

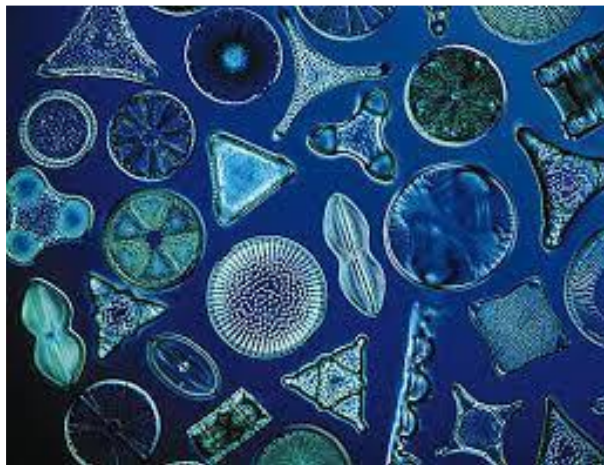
la structure de la diatomite est tout à fait complexe et contient de nombreux pores microscopiques , fines cavités et des canaux dont les caractéristiques est la présence du dioxyde de silicium actif amorphe d'une part et d'une rigidité , faible densité apparente (légèreté) inertie chimique capacité d'absorption élevée et porosité d'où une faible , conductivité thermique de l'autre part . les pores et les murs des pores de diatomées sont souvent de nano-pores , qui justifient leurs classifications comme nanomatériau .

Dans notre thèse on s'intéresse à un matériau local appelé la diatomite qui se trouve en abondance en Algérie. La diatomite est aussi appelée kieselguhr, c'est une roche sédimentaire siliceuse, poreuse et friable formée entièrement ou presque de squelettes" de diatomées.

Les diatomées ou Bacillariophycées font parties de l'embranchement des algues brunes Cormophytes). Elles sont très anciennes car les premières diatomées fossiles datent du Crétacé (120 millions d'années), microscopiques dont la taille varie de quelques µm+ a plus de 500µm pour les plus grandes et unicellulaires. Elles sont principalement solitaires, mais peuvent aussi former des colonies rubanées, étoilées ou filamenteuses. Ces micro-algues unicellulaires constituent la majeure partie du

phytoplancton lacustre et marin. Leur originalité réside dans le fait que la cellule - possède une enveloppe externe, transparente et rigide. Cette enveloppe ou frustule est constituée de silice faiblement cristallisée et associée à des composants organiques [77].

Les diatomées sont capables de synthétiser une squelette en silice biogène amorphe ( $\text{SiO}_2$ ) qui compose leurs frustules à partir de la silice dissoute dans l'eau de mer et dans des conditions (concentration, pH, température)[78] .



*Photo I.1. Diatomées*



*Photo I.2. Roche De La Diatomite*

### **III 1.5. PRINCIPAUX GISEMENTS DE LA DIATOMITE EN ALGERIE**

L'Algérie se place au second rang comme puissance productive de diatomite

Dans le monde. Une vaste étendue de territoire bondant la méditerranée depuis l'ouest D'Oran jusqu'au sud de Rabelais (ancienne mer sahélienne), contient les gisements de Très grande richesse. L'épaisseur des couches varie entre 20 et 50 mètre, Ces couches de diatomées marines sont constituées par une roche très riche en silice (Ouilis, 90%) [79](ENOF, 2000).

**Tableaux I.5** Les principaux gisements de diatomite de l'ouest Algérien[80] (Diatl, 2007).

Gisement (wilaya)	Composition (qualité)	Utilisation (production)
Moumene (Tlemcen) AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6%		Charge et absorbant
Tahalait (Mascara) AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.32 %	CaO 12.8% MgO 4.73% SiO <sub>2</sub> 59.86% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5 %	Filtration, Charge et absorbant
Cadeau (Mascara)	Qualité moyenne	Charge, ciment
Abdel Malek Ramdane (Mostaganem)	SiO <sub>2</sub> > 80 % Peu carbonée	Charge et absorbant, ciment
Guellal (Mostaganem et Relizane)	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.5 % CaO 13.3 % K <sub>2</sub> O 0.6 % MgO 0.86 % SiO <sub>2</sub> 61.6 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 %	Charge et absorbant, ciment

### III.1.6.LA PRODUCTION ALGERIENNE DE DIATOMITE

Actuellement **3000 tonne/an** à partir du grand gisement de Kieselguhr de TAHALAIT (Sig wilaya de Mascara), exploité par la société nationale DIATAL, soit 300 ans de réserves à ce rythme d'exploitation [76](**ENOF, 2005**).

La diatomite à l'état brut fait l'objet de différentes phases de traitement en usine, comprenant concassage, séchage et broyage, sélection et calcination. Les principales propriétés des produits ainsi obtenus (inertie chimique; faible densité apparente; porosité, surface spécifique et capacité d'absorption des liquides élevées, pouzzolanicite, ...) sont liés a leurs caractéristiques fondamentales: composition chimique et structure.

### III. 2. CLASSIFICATION DES DIATOMMEES

Au sein des diatomées, on distingue classiquement deux grands groupes (fig.1.3) : **les centriques** et les **pennées**, principalement différenciées en termes de symétrie (radiale chez les premières, bilatérale chez les secondes), et de formes des gamètes (petites gamètes flagellées chez les premières, larges gamètes non mobiles chez les secondes). [81]Round et al. (1990) ont ainsi proposé une séparation des diatomées en 3 ordres : les Coscinodiscophyceae, les centriques, les Fragilariophyceae, les pennées araphidées (qui ne présentent pas de raphé : fentes longitudinales sur leur squelette siliceux) et (iii) les Bacillariophyceae, diatomées pennées raphidées.

La classification des diatomées repose essentiellement sur des critères morphologiques, fait assez rare parmi les micro-organismes. Aujourd'hui celle-ci est largement bouleversée par l'emploi de techniques de plus en plus avancées, à la fois en microscopie et en biologie moléculaire [82] (Mann et al., 2010). Une classification rigoureuse devrait être composée exclusivement de groupes monophylétiques, c'est à dire de groupes comprenant un ancêtre commun, tous ses descendants, et uniquement ses descendants.

Il ne semble pas que ce soit le cas pour nombre de classifications proposées pour les diatomées (Williams et Kociolek, 2007)[83], car la recherche du sens évolutif des



classifications semble être assez récente pour ces organismes [84](Julius et Theriot, 2010). De plus en plus d'études cherchent à conduire des analyses phylogénétiques grâce à des données de biologie moléculaire (ex : Bruder et Medlin, 2007; Medlin, 2010). Malheureusement, ces études ne montrent que rarement des résultats concordant avec la classification plus « classique » des diatomées (Cox, 2009). Il ne semble pas que les incertitudes quant à la classification puissent être résolues rapidement et par la simple application des méthodes moléculaires, car ces méthodes présentent elles aussi des difficultés et ne donnent pas de résultats incontestables (Medlin, 2010)[85]. De plus, la diversité des diatomées ne permet pas pour l'instant une analyse exhaustive des différents marqueurs moléculaires utilisables pour un nombre suffisant d'espèces.

#### **IV. HYDRATATION ET GONFLEMENT**

##### **I V.1.GONFLEMENT DE LA DIATOMEE DANS L'EAU DOUCE ET EN PRESENCE DE SEL**

La structure alvéolaire de la diatomite et sa grande surface spécifique lui permettent de retenir une grande quantité d'eau, en la fixant dans les pores. Le gonflement dans ce cas est dû à un phénomène physique. L'ajout de  $H_2SO_4$  influe positivement sur le gonflement, et une amélioration significative est observée [86] .

L'intensité du gonflement dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation mises en jeu, de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale.

#### **V. SURFACE SPECIFIQUE DES ADSORBANTS**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2.g^{-1}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité adsorbée  $Q_{ads}$  de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

Une discussion compréhensive de la surface spécifique des diatomites nécessite la reconnaissance qu'il y a différentes "surfaces spécifiques" pour chaque échantillon de diatomite. Différentes méthodes donnent différents résultats. Avant de discuter les méthodes, on doit soigneusement considérer la signification de "la surface spécifique" dans ce type de minéraux. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse  $S_{\mu}$  représentée par les parois des micropores, elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme. La deuxième est la

Surface non-microporeuse ou la surface externe  $S_{ext}$  qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques.

L'épaisseur de la couche diffuse  $X$  est appelée longueur de Debye-Hückel, elle désigne la portée de l'interaction électrostatique et peut se calculer à partir de l'expression >> suivante:

$$X = e \cdot \left( \frac{2 \cdot N_A \cdot I}{\epsilon \cdot k \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

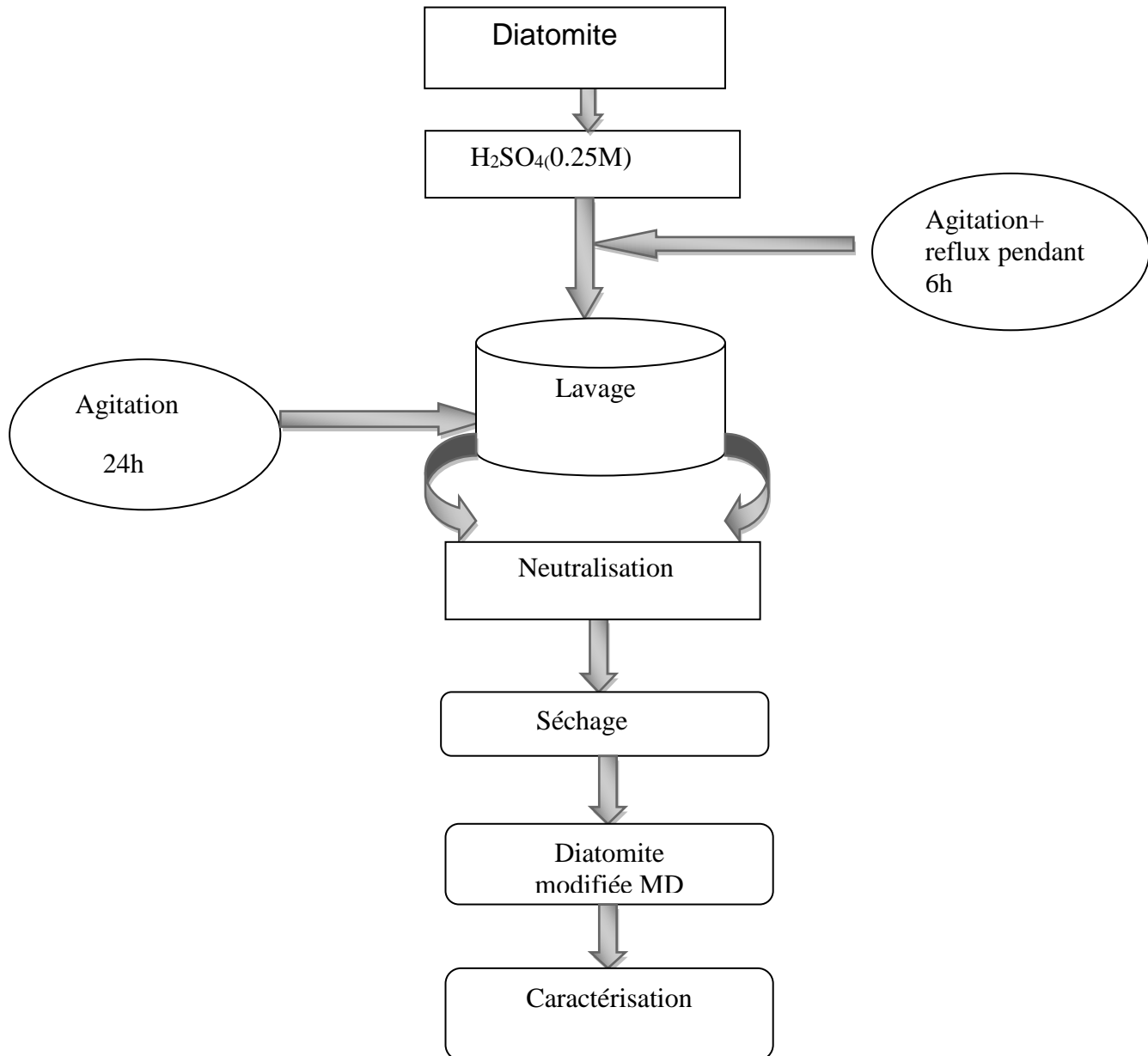
Avec :

- $N_A$  : nombre d'Avogadro,
- $\epsilon$  : permittivité diélectrique du milieu,
- $I$  : force ionique de la solution,
- $e$  : charge élémentaire ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  C),
- $k$  : constante de Boltzmann ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>),
- $T$  : température absolue.

Il est à noter, d'après cette expression, que l'épaisseur de la couche diffuse diminue quand la force ionique de la solution augmente.

## VI. DIATOMITE ACTIVEE

La diatomite de Sig (RD) est activée par une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  pour donner une diatomite acidifiée (MD), selon le protocole décrit ci-dessous.



**Figure.I. 4.**protocole opératoire du processus de traitement acide de la diatomite

Les différentes recherches sur l'activation acide des diatomites ont abouti aux résultats suivants :

- ✓ Élimination de certaines impuretés (calcaire, ...),
- ✓ Élimination de l'eau et des cations métalliques,
- ✓ Augmentation de la porosité de la surface spécifique,

- ✓ Changement de la structure cristalline,
- ✓ Possibilité d'élimination des ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) du réseau cristallin,
- ✓ Remplacement de l'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution,
- ✓ Remplacement des cations échangeables tel que  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^{2+}$  par le proton  $\text{H}^+$ ,
- ✓ Apparition de défautuosité dans la structure cristalline,

L'activation des diatomées par l'attaque aux acides a fait l'objet de nombreuses études, cependant, une activation acide poussée peut aussi avoir un effet négatif sur l'efficacité catalytique des diatomites dans les réactions chimiques.

## VII. PROCESSUS D'ADSORPTION

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [87].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Se sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice, alumine et tamis moléculaire [88]

### VII .1.LA PHYSISORPTION : UNE ADSORPTION NON SPECIFIQUE

Adsorption physique (ou physisorption) : Elle est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité (les atomes adsorbés ne sont pas directement en contact avec la surface de l'adsorbant). Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der

Waals. Ces interactions peuvent se décomposer en trois forces distinctes : les interactions de Keesom, de Debye et de London [89].

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible et peut se faire en monocouche ou multicouches [90.91]. La faculté d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C (capacité d'échange cationique).

## VII. 2. LA CHIMISORPTION : UNE ADSORPTION SPECIFIQUE

Contrairement à l'adsorption physique, l'adsorption chimique fait intervenir une liaison chimique forte. Les éléments métalliques ainsi chimisorbés seront beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés. Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la chimisorption entre l'ion et la matrice : les liaisons ionique, covalente et de coordination [92].

Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée [93].

**Tableau I.6. Ordre de grandeur des différentes interactions**

Énergie	Ordre de grandeur kJ /mol
Covalente	400 à 800
Ionique	5 à 20
Keesom	2 à 10
Debye	1 à 5
London	1 à 5
Hydrogène	8 à 40

On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. L'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

Le pH constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité des ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution [94].

### **VII. 3. AFFINITE DES METAUX LOURDS**

Les cations présents en solution peuvent se fixer sur la surface de la matrice chargée négativement. On parle d'adsorption pour définir une telle accumulation de matière à l'interface solide-liquide.

La sélectivité d'adsorption exercée par une surface vis-à-vis de différentes espèces dissoutes dépend des affinités relatives des solutés mais également de leurs concentrations. Différents types d'adsorption sont distingués :

#### **VII. 3. 1. ADSORPTION DE SPHERE EXTERNE**

Les cations métalliques peuvent se fixer en sphère externe, à la surface des argiles. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. A valence égale se sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

Il existe une corrélation entre la tendance d'un cation à former des paires d'ions en solution et sa tendance à former des complexes de sphère externe.

#### **VII. 3. 2. ADSORPTION DE SPHERE INTERNE**

Il existe une corrélation entre la tendance du cation métallique  $M^{2+}$  à former des complexes de sphère interne et sa tendance à former des complexes en solution, en particulier du type  $MOH^+$  [95].

La complexation en sphère interne suppose en effet la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface. La présomption de fixation du plomb en sphère interne est, par ailleurs, tout à fait confirmée par des considérations spectroscopiques [96].

#### VII. 4. DIFFERENTS PROCESSUS DE TRANSPORT DANS LES ADSORBANTS

Au cours de 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 I. 5).

L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes:

Étape 1 : Transfert de la particule (très rapide),

- Étape 2 : Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant (rapide),
- Étape 3 : Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente),
- Étape 4 : Adsorption dans un micropore (très rapide).

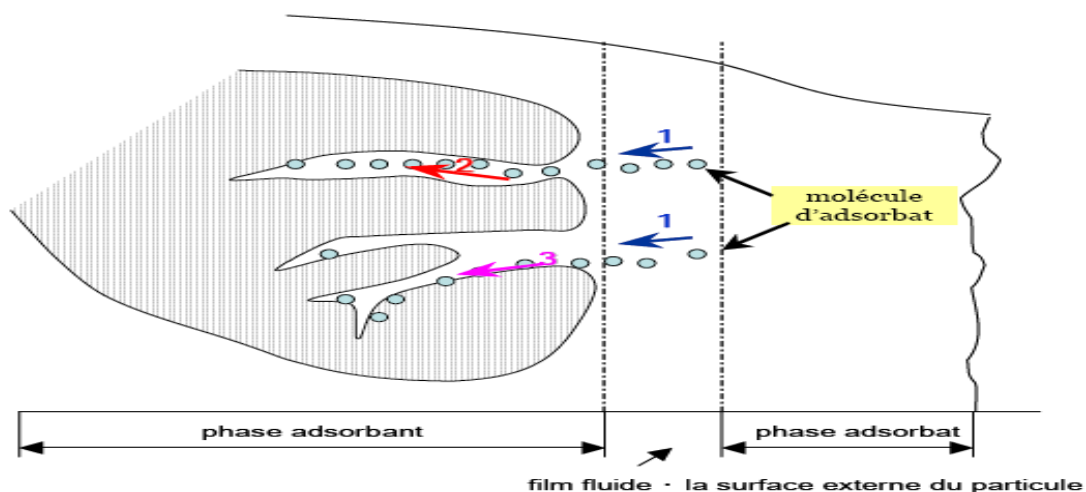


Fig. I. 5. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain : 1. Diffusion externe, 2. Diffusion interne (dans les pores), 3. Diffusion de surface

## VIII. ISOTHERMES D'ADSORPTION

La description et la caractérisation physique d'un adsorbant utilisent des grandeurs telles que la surface spécifique, le volume des pores, la distribution de taille de pores. Cette dernière quantité est discriminante puisque certains composés ne pourront être adsorbés si leur taille est plus grande que celle des pores de l'adsorbant. Ainsi, pour caractériser l'adsorption elle-même, nous avons besoin de connaître une grandeur plus que toute autre. Il s'agit de la loi décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en présence pour une température donnée.

Cette loi peut prendre plusieurs formes. À pression constante, il peut s'agir d'un réseau d'isobares indiquant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. De manière équivalente, à température constante, la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est appelée isotherme d'adsorption.

En général, cette dernière loi est plus utilisée que les formes isobares ou isostères. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente. Brunauer, Deming et Teller ont proposé une classification des isothermes d'adsorption (figure I.16). Voici les conditions qui mènent à leur apparition sachant que  $W$  représente la masse volumique et  $P/P_0$  la pression relative [97].

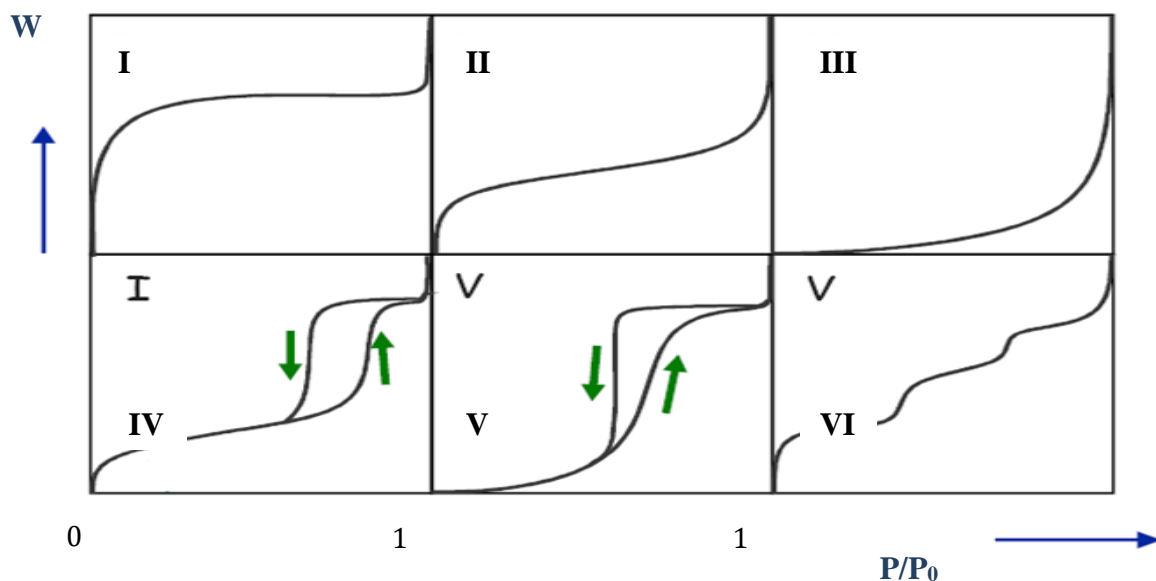


Figure I. 6. Classification des isothermes



L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du type II est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbant sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II (la polycouche débute quand la monocouche est totalement achevée). Elle se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. La désorption dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption.

L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Il est très important de souligner qu'il s'agit d'une classification qui vise à distinguer des adsorbants typiques. En réalité les isothermes d'adsorption physique obtenues sont généralement des isothermes d'adsorption composites révélant la complexité des adsorbants étudiés.

## IX. ISOTHERME DE DESORPTION

La désorption est le mouvement des molécules de gaz s'éloignant de la surface du solide, donc la diminution de la concentration des molécules de gaz à la surface par rapport à la concentration totale du gaz. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur  $P/P_0$  donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III.

Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par Deboer (cité par [105]) sont représentés sur la figure I.17. En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé.

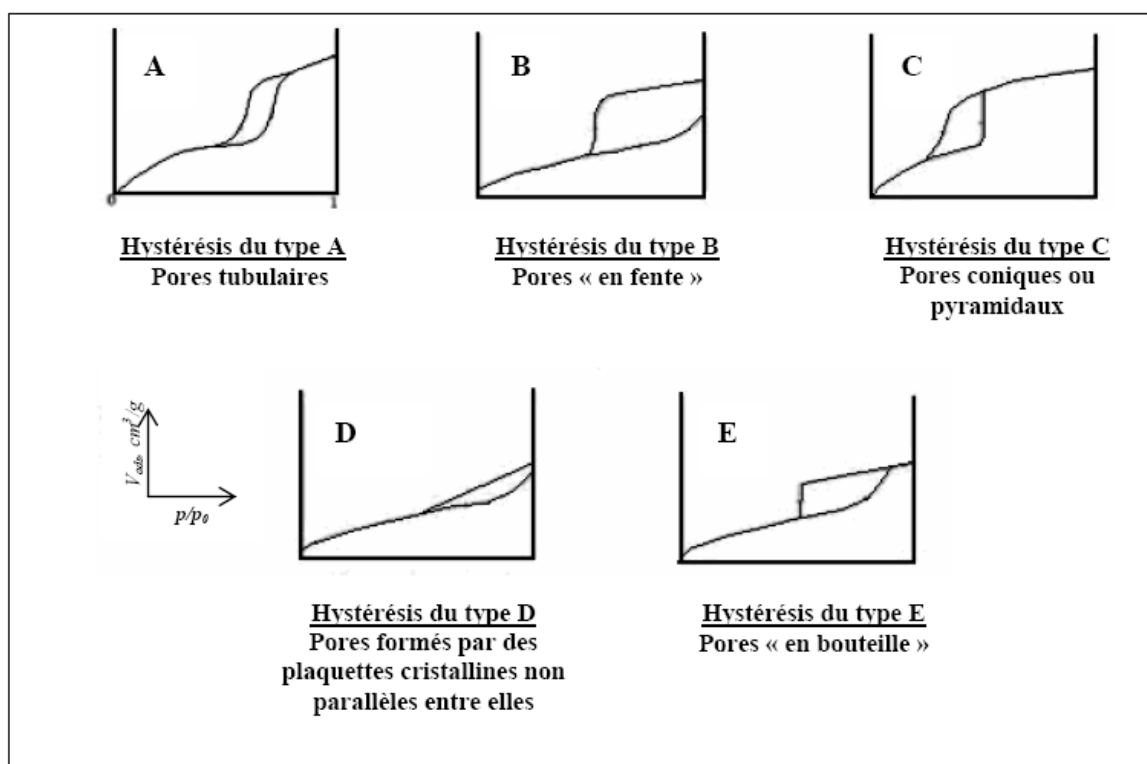


Figure I. 7. Classification selon Deboer des cinq types d'hystérésis

## X. MODELISATION DES ISOTHERMES

### X. 1. ISOTHERME DE LANGMUIR (COUCHE MONOMOLECULAIRE)

Le développement de la représentation de Langmuir en 1915, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses (figure I. 18) :

- la surface du solide est uniforme,
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide,
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique (surface homogène : tous les sites sont équivalents) et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre molécules adsorbées),
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche,
- il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

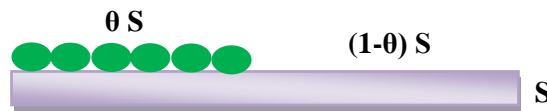


Figure I. 8. Représentation schématique d'un modèle d'adsorption en monocouche [97]

Soient  $S$  la surface du solide et  $\theta$  la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée.

A l'équilibre la relation de Langmuir est la suivante :

$$K_L C_{eq} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (4)$$

$K_L$  : représente la constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir,

$C_{eq}$  : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre,

$\theta$  : degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

En posant  $\theta = \frac{q}{q_m}$  la relation devient :

$$q = q_m \left( \frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \right) \quad (5)$$

$q$  : représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant.

$q_m$  : capacité maximum d'adsorption.

La linéarisation de cette relation donne : 
$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (6)$$

Le tracé graphique de la relation  $\frac{C_e}{q} = f(C_e)$ , permet d'obtenir une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{K_L \cdot q_m}$ .

## X. 2. ISOTHERME DE FREUNDLICH

Le modèle de Freundlich en 1906 est une amélioration de l'équation de Langmuir. Il tient compte de paramètres supplémentaires : comme les interactions entre les molécules adsorbées et la nature de la surface des solides adsorbants.

La théorie de Freundlich considère qu'il y'a différents types de sites d'adsorption avec des énergies différentes, mais l'entropie reste la même. La formule empirique est :

$$q = K_F (C_{eq})^{1/n} \quad (7)$$

- $K_F$  : constante d'équilibre d'adsorption selon Freundlich,
- $n$  : coefficient de l'équation de Freundlich, tel que  $n = \frac{Q_0}{RT}$  (avec  $Q_0$  la constante énergétique de distribution numérique des sites,  $R$  constante des gaz parfaits et  $T$  la température en degrés Kelvin),
- $q$  : quantité adsorbée par masse d'adsorbant,
- $C_{eq}$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

L'introduction du logarithme népérien à température fixée permet d'obtenir la forme linéaire :

$$\text{Log}q = \text{Log}K_F + \frac{1}{n} \text{Log}C_{eq} \quad (8)$$

### X. 3. ISOTHERME DE BET (BRUNAUER, EMMET ET TELLER)

Le modèle de BET a été développé pour généraliser la théorie de Langmuir. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (Figure I.19).

Pendant le processus d'adsorption physique, à pression relative très basse, les premiers sites à être couverts sont les plus énergétiques.

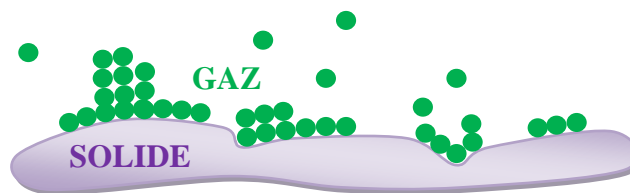


Figure I. 9. Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [97]

Brunauer, Emmett et Teller, en 1938, ont généralisé la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouche en considérant les hypothèses suivantes :

- La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous.
- La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.
- A la saturation on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

L'équation B.E.T. dans sa forme finale est la suivante :

$$\frac{p}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{C - 1}{v_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

(9)

$V_{ads}$  : la quantité adsorbée à la pression  $P$ ,

$P$  : la pression à l'équilibre,

$P_0$  : la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience,

$V_m$  : quantité de gaz nécessaire pour recouvrir 1g d'adsorbant d'une seule couche de gaz,

$C$  : la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

D'où  $E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche,  $E_L$  est la chaleur de liquéfaction et  $R$  est la constante des gaz parfaits.

Suivant les valeurs de  $C$  et de  $V_m$  introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

D'après la relation (18), le tracé de  $\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = f(P/P_0)$  donne une droite du type  $y = \mathbf{a}x + \mathbf{b}$ , de pente  $\mathbf{a} = \frac{C-1}{v_m \cdot C}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\mathbf{b} = \frac{1}{v_m \cdot C}$ . On peut alors déterminer  $V_m$  et  $C$  ( $V_m = \frac{1}{a+b}$  et  $C = 1 + \frac{a}{b}$ ). Connaissant  $V_m$ , on peut alors

déterminer la surface spécifique  $S_{BET}$  avec la relation (18) :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{v_m \cdot N}{V_M} \quad (10)$$

Avec  $\sigma$  : surface occupée par une molécule de vapeur,  $N$  : Nombre d'Avogadro ( $6.025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et en fin,  $V_M$  : volume molaire (22.4 l/mole pour les gaz parfaits).

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77° K,  $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$  et  $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$  et la relation devient :  $S_{BET} = 4,37 \cdot v_m$

## XI. CHALEUR D'ADSORPTION

L'adsorption d'un gaz ou d'un liquide abaisse l'énergie de surface. La diminution globale d'enthalpie libre qui en découle équivaut à l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$ . L'équation de Gibbs-Helmholtz donne une relation entre l'enthalpie libre d'adsorption  $\Delta G_{ads}$ , l'enthalpie d'adsorption  $\Delta H_{ads}$  et l'entropie d'adsorption  $\Delta S_{ads}$  ( $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads}$ ).

Pour qu'il y ait adsorption, il faut que  $\Delta G_{ads}$  soit négatif. Or  $\Delta S_{ads}$  est toujours négatif, car les atomes ou molécules adsorbés perdent des degrés de liberté durant le processus. Par conséquent, comme  $\Delta H_{ads}$  est négatif, l'adsorption est un procédé exothermique.

La chaleur d'adsorption  $Q_{ads}$ , définie par l'équation, dépend de l'énergie des liaisons formées entre les atomes adsorbés et la surface :  $Q_{ads} = - \Delta H_{ads}$ . La valeur de  $Q_{ads}$  permet de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique.

Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\text{Chaleur d'adsorption}}{(V_{gaz} - V_{adsorbât})T} \quad (11)$$

Si  $Q_{ads}$  est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{gaz} - V_{adsorbât})T} = \frac{-Q_a}{(T\Delta V)} \quad (12)$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbât}})T} = \frac{-Q_a}{(T\Delta V)} = \frac{-Q_a}{TV_{\text{gaz}}} \quad (13)$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par :

$$V_{\text{gaz}} = RT/P \quad (14)$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

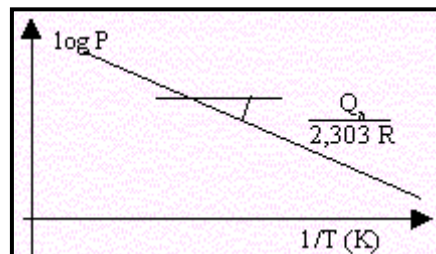
$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (15)$$

Ou encore:

$$\frac{1}{P} \frac{d \ln P}{dT} = \frac{-Q_a}{RT^2} \quad (16)$$

L'intégration de cette équation permet de trouver :

$$\log P = \frac{Q_a}{2,303 RT} + C \quad \text{ou encore} \quad \ln P = \frac{Q_a}{RT} + C'$$



**Figure I. 10. Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption**

La quantité  $Q_a$  peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de  $\log P$  en fonction de  $1/T$  (voir figure I. 20). La chaleur d'adsorption  $Q_a$ , peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe.



## Références Bibliographiques

- [1] Matias Miguel S. A. 2008. Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydro chimique. Thèse de doctorat. Sciences de la Terre et Environnement. Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [2] Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C. 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564.
- [3] Callender, E., 2003. Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, 67-105.
- [4] Nriagu, J.O., 1974. Lead orthophosphates-IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(6): 887-898.
- [5] Nriagu, J.O. 1978. The biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier, Amsterdam, 1011 pp.
- [6] Nriagu, J.O., 1979. Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279: 404-411.
- [7] Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements chemistry, environmental impact and health effects. Pergamon Press, Oxford.
- [8] Nriagu, J.O., 1991. Human influence on the global cycling of trace metals. In: J.D. Farmer (Ed.), Heavy Metals in the Environment. CEP Consultants, Edinburgh.
- [9] Nriagu, J.O. 1996. A History of Global metal Pollution. *Science*, 272 (april) : 223 224.
- [10] Bouchereau, J.M., 1992. Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le Cr, le Cu, Le Ni, Le Pb et le Zn, Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), Paris.
- [11] Stumm, W. and Morgan, J.J. 1996. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience, New York.

- [12] Sposito G., Prost R. and Gaultier JP. 1983. Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li montmorillonites. *Clays and clay minerals* 31: 9-16.
- [13] Chuang MC., Shu GY and Liu JC. 1996. Solubility of heavy metal in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution* 34: 543-556.
- [14] Evans L. J, 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science and technology* 23: 1046-1056.
- [15] Anonyme, 2007. *Britannica Encyclopedia*. Sociedad Commercial y Editorial Santiago Ltda. Lima, 2800.
- [16] O. P. S., 1987. Guías para la Calidad del Agua Potable. Criterios relativos a la salud y otra información de base. *Publicación científica 506*. Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350.
- [17] Plumlee, G.S. and Ziegler, T.L. 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 264-310.
- [18] Goyer, R.A. and Clarkson, T.W. 2001. Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), *Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons*. McGraw-Hill, New York, 811-868.
- [19] Goyer, R.A. 1990. Transplacental transport of lead. *Environmental Health Perspectives*, 89: 101-105.
- [20] Pichard A. 2002. Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS.
- [21] Cotran, R.S., Kumar, V. and Robbins, S.L. 1990. *Patología ambiental, Patología Estructural y Funcional*. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, 499-546.

- [22] Bittl J. R. and Miller R. J. 1974. Lead, Cadmium and Calcium selectivity coefficients on montmorillonites, illite and kaolinite. *Journal of Environmental quality*, 3, 250-253.
- [23] Li L. Y. and Li R. S. 2000. The role of clay minerals and the effects of H<sup>+</sup> ions on removal of Heavy metals (Pb<sup>2+</sup>) from contaminated soils. *Canadian Journal of Geotechnology* 37 (2): 296-307.
- [24] Rickard DT. and Nriagu JE. 1978. Aqueous environmental chemistry of lead. In the Biogeochemistry of lead in the environment. Part A. Ecological Cycles. JO. Nriagu Eds. 219-284, Elsevier, North-Holland, New- New-York.
- [46] Belhaj A. 2001. Les épidémies d'origine hydrique dans le monde- Synthèse Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, 1-16.
- [47] Ayral C. 2009. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [48] Tchobanoglous PG, Burton FL and Stensel HD. 2003. Wastewater Engineering. Metcalf & Eddy (Ed).
- [49] Barrios-Martinez A, Barbot E, Marrot B, Moulin P, Roche N. 2006. Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR. *Journal of Membrane Science* 281: 288-296.
- [50] Uygur A and Kargi F. 2004. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *Journal of Environmental Management* 71: 9-14.
- [51] Samake D. 2008. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako.

- [52] Bouras O. 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, thèse de doctorat, Faculté des sciences et techniques, Université de Limoges France.
- [53] Manceau A., Chateigner D. Gates W.P. 1998. Polarized EXAFS, distance-valence least-squares modeling (DVLS), and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement of Garfield nontronite. *Physics and Chemistry of Minerals* 25 347-365
- [54] Tertre E, 2005. Adsorption de Cs, Ni et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite. Thèse de doctorat. Université de Toulouse III-Paul Sabatier.
- [55] Tucker M.E. 1981. *Sedimentary petrology. An introduction.* Blackwell Scientific Publications, 252.
- [56] Cuadros J. 1997. Interlayer cation effects on the hydration state of smectite, *American Journal of Science*, 297, 829841.
- [57] Ben Rhaiem H. 1999. Analyse multiéchelle de phyllosilicates tunisiens par diffraction aux petits angles des RX et par MET. Relation entre structure, microtexture et propriétés macroscopiques d'hydratation au cours d'un cycle de dessiccation-humectation. Thèse d'Etat de l'Université de Tunis II, 262 .
- [58] Shackelford C. D., Craig H., Benson C. H., Katsumi T., Edil T. B. and Lin L. 2000. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. *Elsevier Science*, 18, 133-161.
- [59] Egloffstein T. A. 2001. Natural bentonites - influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. *Geotextiles and Geomembranes*, Vol. 19, Iss.7, 427- 444.
- [60] Chakir A., Bessiere J., El Kacemi K., Marouf B. 2002. A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46.

- [61] Loizidou M., Haralambous K.J., Loukatos A., Dimitrakopoulou D. 1992. Natural zeolites and ion exchange behavior towards chromium. *J. Environ. Sci. Health*, A27 (7), 1759-1769.
- [62] Saxena S., Prasad M., Amritphalea S.S., Chandra N. 2001. Adsorption of cyanide from aqueous solutions at pyrophyllite surface. *Separation and Purification Technology*, 24, 263-270.
- [63] Talidi A. 2006. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université de Mohamed V, Rabat.
- [64] Bardon C., 1983, Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Revue de l'IFP*, 38, 621- 626.
- [65] Fallavier P., Babre D. et Breysse M., 1985, Détermination de la capacité d'échange cationique des sols tropicaux acides, *l'agronomie tropicale*, Vol.40, 298-307.
- [66] Morel, R.1989. Les sols cultivés. Paris, Techniques et documentation. Lavoisier, 373.
- [67] Orsini L., Remy J.C. 1976. Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Science du sol*, 4, 269-275.
- [68] B.Mansour 1998,conditions de dépôt de diatomite messéniennes en contexte de plat de forme carbonatée d'après l'étude des assemblages de diatomée exemple :djebel mardjajou université es-senia Oran
- [69] R.Nakked(2004): caractérisation morphologique et thermo-physique de la diatomite ;mémoire de DESA,FEST.T (2004)
- [70] E.A.Hilali,Géologie et énergie ,ministère de l'énergie et es mines 49(1981) 59-70

- [71] E.A.Hilali et Nattaf, le Kiesielghure de rass al taraf et ses possibilités d'application en génie civile, Ministère de l'énergie et des mines 31(1970)43-62.
- [72] M.Wegmann, B.Micchen, T.Graul. 2008. Nanostructured surface modification of microporous ceramics for efficient virus filtration J.Eur, Ceram – Soc(18) 1603-1612
- [73] S.Saint Martin, G.Conesa, J.P. Saint Martin. (2003) ; signification pléo-écologique des assemblages de diatomées du messénien dans le bassin de mellila – Nadore, Revue de Micropaléontologie 46(2003)161-190.
- [74] R.Scriban, B.Strobell, R.Lessieur, Ind.Agric.Alim. 1968, 85, 245-258.
- [75] R.Cherrak, M. Hadjel and N. Benderdouche. Heterogenous Photocatalysis Treatment of Azo Dye Methyl Orange by Nano Composite TiO<sub>2</sub>/Diatomite oriental. J.Chem (2015)1611-1620.
- [76] Rapport BRGM
- [77] Gold.C (2004) étude des effets de la pollution métallique (cd/zn) sur la structure des diatomées periphytiques des cours d'eau .
- [78] **Treguer, 2005** le cycle biogéochimique du silicium-de la lithosphère a la biosphère marine. Conf.IUEM.
- [79] Entreprise nationale des produits miniers non –ferreux et des substances utiles groupes ENOF; SIG octobre 2008
- [80] Diatal(2007) .Société des diatomites d'algérie issue de la restructuration de la société mère ENOF.
- [81] Round, F.E., C Rawford, R.M. & M Ann, D.G. (1990). The diatoms – Biology And Morphology Of The Genera. Cambridge University Press, Cambridge, UK
- [82] Mann D.C., Diatoms: organism and image, in Automatic Diatom Identification, Séries in Machine Perception Artificial Intelligence, chapitre 2, vol.51, World Scientific, 2009

- [83] WILLIAMS, D.M. 2007: Classification And Diatom Systematics: The Past, The Present And The future. In: BRODIE, J., LEWIS, J. (eds), Unravelling the algae, 57–91. CRC Press, Florida.
- [84] Theriot, E. C., M. Ashworth, E. Ruck, T. Nakov, and R. K. Jansen (2010). “A preliminary multigene phylogeny of the diatoms (Bacillariophyta): challenges for future research”. In: *Plant Ecology and Evolution* 143.3, pp. 278–296
- [85] Medlin, L. K. (2011). “A review of the evolution of the diatoms from the origin of the lineage to their populations”. In: *The Diatom World*. New York, USA: Seckbach, J., Kociolek, P., Eds., pp. 93–118.
- [86] Mellak<sup>1</sup>, M. Khodja-Saber ; T. Bouziani<sup>3</sup> D. Mellak : Influence De La Terre Diatomée Et Du NaCl Sur Les Propriétés Rhéologiques Et Physico-Mécaniques Des Ciments Pétroliers . 18ème Congrès Français de Mécanique .2007
- [87] M .A. Slasli, 2002, Modélisation De L'adsorption Par Les Charbons Microporeux: Approches Théorique Et Expérimentale, *Thèse De Doctorat, Université De Neuchâtel*.
- [88] Alvarez-Puebla R. A., Dos Santos Jr. D. S., Blanco C., Echeverria J. C. et Garrido J. J. 2005. Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 285, 41-49.
- [89] Chaignon, V., 2001. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : École doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille
- [90] Blanchard, C. 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse : École Doctorale de Chimie de Lyon.
- [91] Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W. 2000. Chimie des Milieux aquatiques. Dunod, Paris, 592. Clay. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 51, 245-259.

- [92] McLaughlin, M. J., Zarcinas, B. A., Stevens, D. P., Cook, N. 2000. Soil testing for heavy metals. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31 (11-14), 1661-1700.
- [93] Sigg, L., Stumm, W. et Behra P. 1994. *Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Ed. Masson. 2ème édition corrigée. 386.
- [94] Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Didier B., Spadini L. 1992. Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied clay science*. 7, 201 – 223.
- [95] Manole Greanga C. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. Spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement. Institut national polytechnique de Toulouse.
- [96] Comte S. 2004. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité. Étude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat. École polytechnique de Toulouse.
- [97] Manole Greanga C. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat. Spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement. Institut national polytechnique de Toulouse
- [98] Slasli M. A. 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théoriques et expérimentales, 13-22



# **CHAPITRE II**

## **MATERIELS ET METHODES**

## I. INTRODUCTION

Le but de cette partie est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Dans un premier temps, seront présentées brièvement les techniques de caractérisation des solides ainsi que les conditions expérimentales de ces analyses. Il s'agit de : la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET (porosimétrie à gaz), la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge et analyse thermique. Nous donnons également un aperçu sur la microscopie électronique à balayage et en transmission (MET), (MEB) couplée à un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et puis la spectroscopie à fluorescence X. Ainsi que, nous évoquons les techniques du dosage, en l'occurrence la spectrométrie d'émission avec atomisation par plasma à couplage inductif (ICP-AES) et la spectrophotométrie UV-Visible.

En deuxième lieu, nous décrivons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption du Quinmerac et le Plomb (Pb) sur nos adsorbants (deux matrices).

## II. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION UTILISEES

### II. 1. POROSIMETRIE A GAZ

#### II. 1. 1. GENERALITE

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET (Brunauer, Emmet et Teller) [1], est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau.

La surface spécifique et les distributions de tailles des pores sont en effet des paramètres essentiels pour la caractérisation des solides, d'autant plus que des propriétés telles que la solidité, la rigidité, la perméabilité, la porosité, l'adsorption et la corrosion peuvent être liées à la structure poreuse d'un matériau.

Cette technique consiste à faire passer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un

dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique.

L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide.

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m \cdot C' \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(1 + (C' - 1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad 26$$

Où P est la pression d'équilibre d'adsorption (Pa),

$P_0$  est la pression de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa),

V est le volume adsorbé de gaz ( $m^3$ ),

$V_m$  est le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface ( $m^3$ ),

$C'$  est la constante d'adsorption du gaz utilisé.

L'équation B.E.T. peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de



*Photo II. 1. Prosimètre Autosorb® -6 de Quantachrome*

pression relative  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,3 [2] :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C'} + \left( \frac{C' - 1}{V_m \cdot C'} \right) \cdot \frac{P}{P_0} \quad (18)$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption.

Les valeurs de  $V_m$  et de  $C'$  sont obtenues à partir de la pente de la droite  $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ , et de son ordonnée à l'origine. Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz est connue ( $16,2 \text{ \AA}^2$  pour l'azote), la surface spécifique du solide,  $S_{B.E.T.}$ , est obtenue grâce à la relation :

$$S_{B.E.T.} = \frac{N_A \cdot A_{gaz} \cdot V_m}{V_{mol} \cdot m_{solide}}$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,

$V_{mol}$  est le volume molaire du gaz ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

$m_{solide}$  est la masse de l'échantillon solide (kg).

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à  $p/p_0 = 0,98$ .

Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro- et mésoporeux. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda) [3].

## II. 1. 2. DESCRIPTION DE L'ÉQUIPEMENT

Le matériel disponible est un équipement d'adsorption automatique adapté à la caractérisation de la texture poreuse (surface et porosité) des échantillons solides. Il s'agit d'un appareil de marque Autosorb® -6B (6 cellules d'analyse) de Quantachrome.

Il se caractérise par six postes de travail indépendant, et capable d'analyser six échantillons simultanément. Il est équipé d'un groupe de pompage turbo moléculaire qui assure un vide limite de 10<sup>-6</sup> mbar. La mesure de pression est assurée par deux capteurs absolus. Les gaz utilisés sont le N<sub>2</sub> à 77 °K et le CO<sub>2</sub> à 273 °K.

## II. 2. MESURE DE LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE (CEC)

La mesure de la CEC est réalisée par déplacement des cations échangeables par le complexe cobaltihexamine [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> qui donnent des solutions de couleur orange. Le pH final des solutions varie entre 2,5 et 5,5 selon les échantillons. Ainsi, la réaction n'est pas influencée pas la présence éventuelle de matières organiques [4]. Cette méthode simple et rapide est très fiable car l'ion cobaltihexamine a un pouvoir très élevé de déplacement de l'ensemble des cations échangeables [5]. Nous avons utilisé un spectromètre UV-Visible à double faisceau Perkin Elmer Lambda 25 piloté par le logiciel UV Winlab. Les mesures se font dans des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Le réactif utilisé est Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub> Cl<sub>3</sub> de masse molaire 267,5 g/mol. La

Solution «mère» est constituée de 4,458 g de ce réactif dans un litre d'eau ultra pure, ce qui représente 0,05 eq/l.

La méthode consiste à mettre en suspension une masse « m » d'échantillon (0,5 g dans notre cas) dans 50 ml de solution de cobaltihexamine 0,05 N. le mélange est agité pendant 2 heures, puis centrifugé à 19000 tours par minute pendant 1 heure. Le surnageant est récupéré puis filtré. L'ion cobaltihexamine dans le surnageant est ensuite dosé par colorimétrie à l'aide d'un spectrophotomètre UV (dans des cuves en quartz) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (0,01, 0,02, 0,03, 0,04 et 0,05 N) de cobaltihexamine.

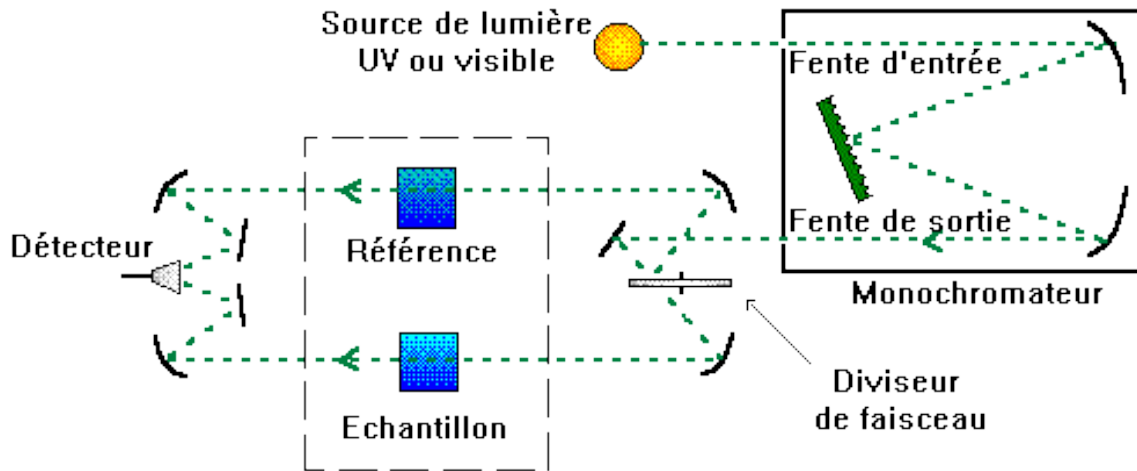
Dans le cas de la technique utilisée, la formule reliant l'absorbance mesurée au maximum de la bande à 473 nm (bande d'absorption du cobalt). La formule reliant l'absorbance mesurée et la CEC est la suivante :

$$\text{CEC} = (C_i - C_f) \cdot (V/m) \cdot 100 \quad (19)$$

Avec : CEC : exprimée en meq/100 g d'échantillon,



*Photo II.2. Spectrophotomètre UV-Visible*



*Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau*

$C_i$  = concentration initiale exprimée en normalité = 0,05 N,

$C_f$  = concentration finale (déterminée à partir de l'absorbance à 473 nm),

$V$  = volume de solution en ml ( $V = 50$  ml),

$m$  = masse d'échantillon en grammes (dans notre cas  $m = 0,5g$ ).

## II. 3. LA DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

### II. 3. 1. GENERALITES

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale [6, 7].

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [8]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [9, 10]. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

D'autres applications incluent l'analyse quantitative des composés cristallins, la détermination de la taille des cristaux, la détermination du coefficient de dilatation thermique ainsi que des calculs sur la symétrie du cristal et en particulier l'affectation des distances à certaines familles de plans et d'obtenir les paramètres réseau.

### II. 3. 2. PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à  $n$  fois ( $n =$  nombre entier) leur longueur d'onde :

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident,  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$ ,  $\theta$  l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et  $n$  un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à  $2\theta$ .

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase.

### II. 3. 3. METHODE

La diffraction des rayons X est une méthode de haute technologie pour l'analyse non destructive d'une large gamme de matériaux (les métaux, les minéraux, les



polymères, les catalyseurs, les matières plastiques, produits pharmaceutiques, les revêtements à couche mince, la céramique et les semi-conducteurs). La demande fondamentale de la diffraction des rayons X est l'identification qualitative de la composition minéralogique d'un cristal de l'échantillon. Il est sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Des rayons X sont envoyés sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.



*Photo II. 2. Appareil de Diffraction des Rayons X. modèle Bruker D8-Advance*

### II. 3. 4. CHAMP D'APPLICATION

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres), toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente.

La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

- la recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau, que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique, en géologie (géochimie) et reconnaître la roche prélevée à un endroit,
- pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques...
- l'industrie pharmaceutique :
  - en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X,
  - en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (on parle de polymorphisme).

## **II. 4. SPECTROMETRIE INFRAROUGE**

### **II. 4. 1. INTRODUCTION**

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire à la diffraction des rayons X comme outil d'analyse minéralogique.

La spectrométrie infrarouge qui est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

### **II. 4. 2. PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge :  $\lambda = 0,8$  à  $2,5$  mm (ou  $\nu = 4000$  à  $12500$   $\text{cm}^{-1}$ )
- moyen infrarouge :  $\lambda = 2,5$  à  $25$  mm (ou  $\nu = 400$  à  $4000$   $\text{cm}^{-1}$ )
- lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à  $1000$  mm (ou  $\nu = 10$  à  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.



*Photo II. 3. Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Bruker Alpha  
(Résolution allant jusqu'à  $1$   $\text{cm}^{-1}$ ) - Université d'Alicante.*

Le faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, qui est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

## **II. 5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET)**

### **II. 5. 1. GENERALITE**

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant la caractérisation structurale des matériaux. La MET couplée à d'autres techniques permet de recueillir des informations à caractères divers :

- morphologiques : taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...),
- cristallographiques : identification des structures cristallines (réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial,...),
- chimiques : analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS).

### **II. 5. 2. PRINCIPE**

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation consiste à visualiser

le cliché de diffraction de l'échantillon.

Les applications de la microscopie électronique couvrent un très vaste domaine, de l'observation d'échantillons biologiques, comme le noyau des cellules à l'analyse d'échantillons industriels dans la métallurgie ou l'industrie des semi-conducteurs.

Toutefois, la MET s'en distingue par sa capacité à réaliser des observations ponctuelles et parfaitement localisées. C'est dans ce but, que nous avons utilisé la technique de MET-EDS sur nos substrats solides.

Les expériences ont été réalisées au Laboratoire d'analyse à l'Université d'Alicante sur un modèle Oxford instruments - INCA Energy TEM100.

## **II. 6. ANALYSE EDS (ENERGY DISPERSIVE X-RAY SPECTROSCOPY)**

La compréhension des propriétés intrinsèques de ces matériaux exige une connaissance précise de leur composition chimique ainsi que de leur structure cristallographique, et ce à l'échelle nanométrique.

Afin de décrire de nouvelles structures il est en effet nécessaire de connaître avec précision la composition chimique du matériau et le groupe d'espace suivant lequel celui-ci cristallise. De la sorte, il devient possible de trouver la position de chaque atome dans la maille.

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission couplée à un système d'analyse est donc un outil de choix pour ce type de problématique. Elle permet d'accéder à l'ensemble de ces informations qui sont inaccessibles aux rayons X du fait de la taille des objets explorés.

L'installation d'un système d'analyse EDS sur un microscope à transmission permet de réaliser une analyse chimique sur un échantillon dont la taille peut être de l'ordre de quelques nanomètres. Si on ajoute les informations obtenues simultanément par diffraction, on a alors accès à toutes les informations caractérisant le matériau : sa formule chimique ainsi que sa structure cristallographique. L'analyse EDS permet donc

de connaître la composition élémentaire, qualitative et quantitative d'un échantillon, à partir de la mesure (par une diode Si-Li) des énergies des photons X émis par l'échantillon bombardée par le faisceau d'électrons.

## II. 6. 1. PRINCIPES PHYSIQUES DE L'EMISSION X

Sous l'impact du faisceau électronique généré par le microscope une partie des atomes de la cible sont ionisés. Cet état hors équilibre dure de l'ordre de la nano seconde. En retournant à leur état fondamental, ceux-ci émettent un rayonnement X caractéristique.

Les niveaux d'énergie dans les atomes sont quantifiés, si bien que chaque type d'atome possède une signature énergétique qui lui est propre.

## II. 6. 2. DETECTION :

La géométrie des pièces polaires des microscopes électroniques à transmission impose un montage dans lequel le détecteur est proche de l'horizontale. Dans cette configuration, la distance parcourue par le rayonnement X avant de sortir de l'échantillon est maximale.

Cette distance d'absorption peut se calculer :  $d = \frac{t}{\cos(\beta)}$  si  $\beta$  est l'angle entre la surface de la lame et le détecteur et  $t$  l'épaisseur de la lame.

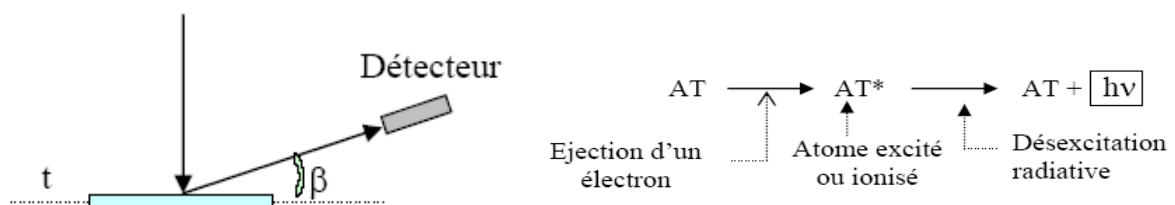


Figure n° II. 2 – Orientation du détecteur

Les photons X sont captés par un détecteur solide ou un semi-conducteur dopé au lithium (diode au silicium), refroidi à l'azote liquide, le lithium servant à compenser les impuretés pour rendre le silicium intrinsèque.

Les photons X provoquent des ionisations dans le semi-conducteur, les électrons migrent sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquent des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon.

La diode d'analyse au silicium est bien adaptée pour la détection des rayonnements de basses énergies. Pour les hautes énergies, un détecteur solide au Germanium est plus efficace (car plus absorbant). Dès qu'une impulsion sort de la diode, le signal doit être amplifié et traité dans un transistor à effet de champ. Puis, un pulse processor transforme ce courant en tension qui est transmise à un ordinateur qui indexe et comptabilise le pulse.

Cette chaîne de traitement utilise une horloge interne pour séparer au mieux les impulsions.

### II. 6. 3. TRAITEMENT D'UN SPECTRE

Un spectre EDS se caractérise par la présence d'un fond continu (« Bremsstrahlung » ou rayonnement de freinage) et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments composant le matériau de la lame.

Cette technique, utilisant les rayons X, permet de déterminer rapidement la nature et la composition élémentaire du matériau étudié pour des éléments suffisamment lourds ( $Z > 15$ ) à partir des interactions entre les électrons incidents et les atomes du matériau.

Ils peuvent alors pénétrer au cœur de l'atome et arracher à celui-ci un électron de sa couche interne. L'atome ionisé est dans un état de haute énergie et il va regagner sa stabilité par la descente d'un électron d'une couche supérieure à un niveau d'énergie

atomique inférieur. L'énergie de transition peut être libérée sous la forme de rayon X dont l'énergie est la différence des niveaux énergétiques est donc quantifiée et caractéristiques de la structure électronique de l'atome bombardé, constituant une sorte de signature.

Nous avons utilisé un appareil Philips Magix Pro équipé d'un détecteur Si-Li placé dans le TEM précédemment décrit.

## II. 7. SPECTROMETRIE DE FLUORESCENCE X

La spectrométrie de fluorescence X (X-ray fluorescence) est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière : la fluorescence de rayons X.

Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme de rayons X, c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire :

- ▶ Identifier les éléments chimiques présents constituant l'échantillon.
- ▶ Quantifier les éléments présents.

La concentration en composés est calculée, en général par le logiciel d'analyse, à partir des concentrations en éléments et des formules chimiques.

## II. 8. ANALYSE THERMIQUE

### II. 8. 1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est basée sur la mesure de la perte de masse en fonction de la variation linéaire de température et du temps en atmosphère contrôlée lors d'un cycle thermique de chauffage jusqu'à 1000°C ou plus. Ses utilisations principales comprennent la mesure de stabilité thermique et la composition d'un matériau. Plusieurs facteurs interviennent pour contrôler la perte de masse, notons par



exemple, les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et les conditions opératoires.

Au cours de la manipulation, il y a plusieurs réactions qui se produisent à différentes températures lors de la décomposition des matériaux.

Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température certaines grandeurs doivent être définies :

- Le degré d'avancement  $\alpha$  :  $\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_f)$

Avec :

- $m_0$  : la masse initiale,
- $m_t$  : la masse à un instant  $t$ ,
- $m_f$  : la masse finale.

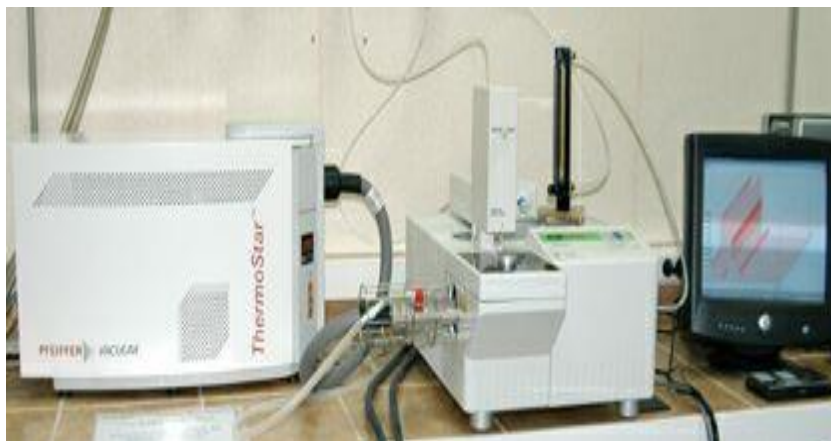
- Le pourcentage de la perte de masse  $\% = m_t / m_0 \times 100$

Des courbes thermo gravimétriques caractéristiques sont données pour les matériaux spécifiques et le produit chimique composé en raison de la spécificité des réactions physico-chimiques se produisant au-dessus des températures ambiantes et des taux de chauffage spécifiques. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance.

Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C.

L'équipement utilisé est de marque METTLER TOLEDO, de modèle ATG/SDTA851e/LF/1600, capable de travailler entre la température ambiante et 1600 °C. II

est équipé d'une thermo balance (qui constitue le cœur de l'ATG) à flux de chaleur à température de modulation DSC MDSC (marque TA Instruments), modèle Q100, et d'un passeur automatique d'échantillons (50 échantillons).



*Photo II. 4. ATG de marque METTLER TOLEDO*

## **II. 8. 2. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD)**

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Ces analyses sont relatives. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte.

La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température.

La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes.

Le principe de la méthode ATD consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée un échantillon actif et un échantillon témoin, en général inerte, disposés symétriquement.

Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte avec celle du témoin. La température différentielle  $\Delta T$  est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps  $t$ .

## II. 9. SPECTROMETRIE D'EMISION ATOMIQUE (ICP-AES)

### II. 9. 1. GENERALITES

Le spectromètre d'émission avec atomisation par plasma à couplage inductif (ICP-AES) est largement utilisé en chimie analytique. Bien qu'il ne soit présent que depuis une dizaine d'années dans les laboratoires, il est devenu l'instrument incontournable pour l'analyse des éléments en trace et "ultra-traces" dans les roches, l'eau, les sols, ainsi que la plupart des matériaux, depuis la matière organique jusqu'aux composants électroniques.



*Photo II. 5. ICP-AES, marque: Perkin Elmer – Modèle: optima 7300 DV (vision double)*

Il est par ailleurs doué d'une excellente sensibilité. Son nom usuel ("ICP-AES") est dérivé des initiales de l'appellation anglaise "Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy".

### II. 9. 2. PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT

L'ICP est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif.

L'échantillon est aspiré, avec un débit constant, par une pompe péristaltique. Il est envoyé dans la chambre de nébulisation, où se forme un brouillard de gouttelettes qui sont introduites dans le plasma via l'injecteur. Le surplus de brouillard non injecté est évacué par un drain dans le stockage des déchets.

En analyse, les plasmas constituent des sources de températures plus élevées (8000 à 10000 K) que celles produites par les flammes et autres décharges (arc ou étincelle). Le rôle du plasma, dans l'analyse par émission optique est :

- De casser les liaisons moléculaires,
- De produire des ions et atomes libres,
- D'exciter ces particules.

Un générateur haute fréquence est utilisé pour chauffer un courant d'argon et créer un plasma (gaz ionisé) par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000 K. Au contact du plasma, l'échantillon, préalablement minéralisé, est réduit à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes excités par le plasma, réémettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique qui traverse un système dispersif qui sépare les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement.

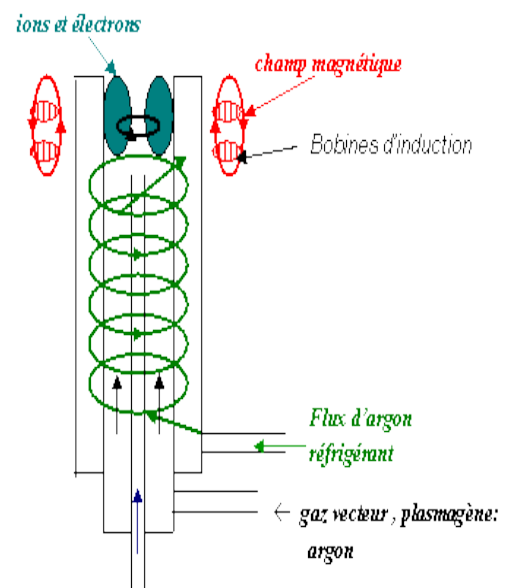


Figure II. 3. Schéma de la torche à plasma

Chaque élément chimique possède un spectre optique caractéristique et l'intensité des raies émises par l'échantillon est proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient. Les avantages de l'ICP sont :

- Analyse rapide, multi élémentaire et simultanée,
- Très grande sensibilité pour la majorité des métaux, les limites de détection de la mesure de la mesure sont inférieures à 10 ppm ( $\mu\text{g/L}$ ).

### II. 9. 3. APPAREILLAGE

Le spectromètre d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif est constitué :

- D'une source de nébulisation, atomisation et excitation de l'échantillon. Elle comprend un générateur H.F, torche et nébuliseur,
- un dispositif dispersif (monochromateur et/ ou polychromateur) pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon,
- un ensemble électronique et informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des données.

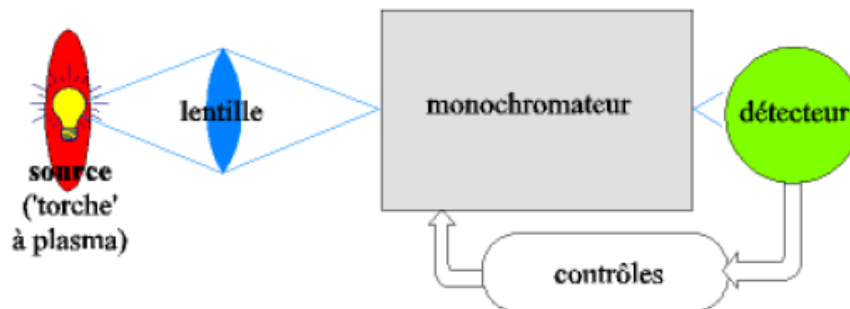


Figure II. 4. Schéma d'un appareillage d'analyse par émission : source/ dispersion/ détection

#### 1. LA SOURCE

La source comprend les éléments suivants :

- le générateur de courant alternatif à haute fréquence,
- le solénoïde d'induction couplé à ce générateur,
- la torche, qui est un ensemble de tubes concentriques, en quartz, où circulent différents flux d'argon et le nébulisât,
- l'ensemble de régulation des débits d'argon,
- le dispositif de nébulisation de la solution à analyser.

## 2. LA TORCHE

La torche proprement dite est constituée de trois tubes, entre le tube extérieur et le tube intérieur (tous deux en quartz) circule le débit d'argon principal (ou plasmagène). Au centre de la torche est situé l'injecteur qui est un petit tube en alumine servant à introduire le nébulisât dans le plasma.

Le plasma est donc un milieu à très haute température qui sert ici à atomiser le nébulisât (suspension de très fines gouttes liquides dans l'argon de nébulisation) et à ioniser partiellement et exciter les atomes. Les hautes températures permettent de détruire complètement les liaisons moléculaires, et de s'affranchir des interférences chimiques observées dans les sources moins chaudes (flammes).

## 3. LA NEBULISATION

Le nébulisât est produit par un ensemble comprenant, d'amont en aval:

- une pompe péristaltique, qui permet d'obtenir un débit de solution indépendant de sa viscosité,
- la chambre de nébulisation (chambre Cyclone) qui sert à éliminer les grosses gouttes pour obtenir un aérosol fin et régulier,
- le gaineur d'aérosol qui a pour rôle de gainer l'aérosol par un courant d'argon avant son passage dans l'injecteur, et d'éviter ainsi que celui-ci garde mémoire de l'échantillon précédent.

De plus, l'argon de nébulisation, avant de passer dans le nébuliseur, passe dans l'humidificateur d'argon (réservoir à moitié rempli d'eau déionisée), de façon à éviter une cristallisation de la solution à la sortie du nébuliseur (phénomène couramment observé quand une solution chargée en sels arrive au contact d'un argon sec). Et en fin, le spectromètre est piloté par un logiciel qui permet d'acquérir et de traiter les données.

## III. MODE OPERATOIRE

### III. 1. MATRICES ADSORBANTES

### III. 1. 1. INTRODUCTION

Les adsorbants utilisés sont : des diatomées provenant du gisement de Sig (Mascara), de couleur blanche RD, et des diatomées activées modifiées acide H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25 M MD . Pour améliorer la capacité d'adsorption de la diatomite brute.

Le choix de ces modes de traitement nous a été inspiré des résultats de travaux de recherche antérieurs qui laissent prévoir un accroissement considérable de la capacité d'adsorption des diatomites [11].

### III. 1. 2. DIATOMITE BRUTE ET LA DIATOMITE ACTIVEE

### III. 1. 3. DIATOMITE ACTIVEE

Dans cette partie de notre travail, nous avons synthétisé la diatomite activée à partir d'une diatomite brute **RD** par une solution d'acide sulfurique pour donner le support **MD** . Sa préparation a été réalisée en utilisant une méthode similaire à celle décrite selon le protocole suivi au Laboratoire LSTGP [13].

Dans un erlenmeyer, broyer 30 g de la diatomite brute (RD) puis verser dans un volume d'eau distillée 120 ml. Le mélange est remué à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 2 h à température ambiante. Une solution d'acide sulfurique 0,25 M (100 ml) est ajoutée. La solution ainsi obtenue est maintenue pendant 6h Sous reflux.

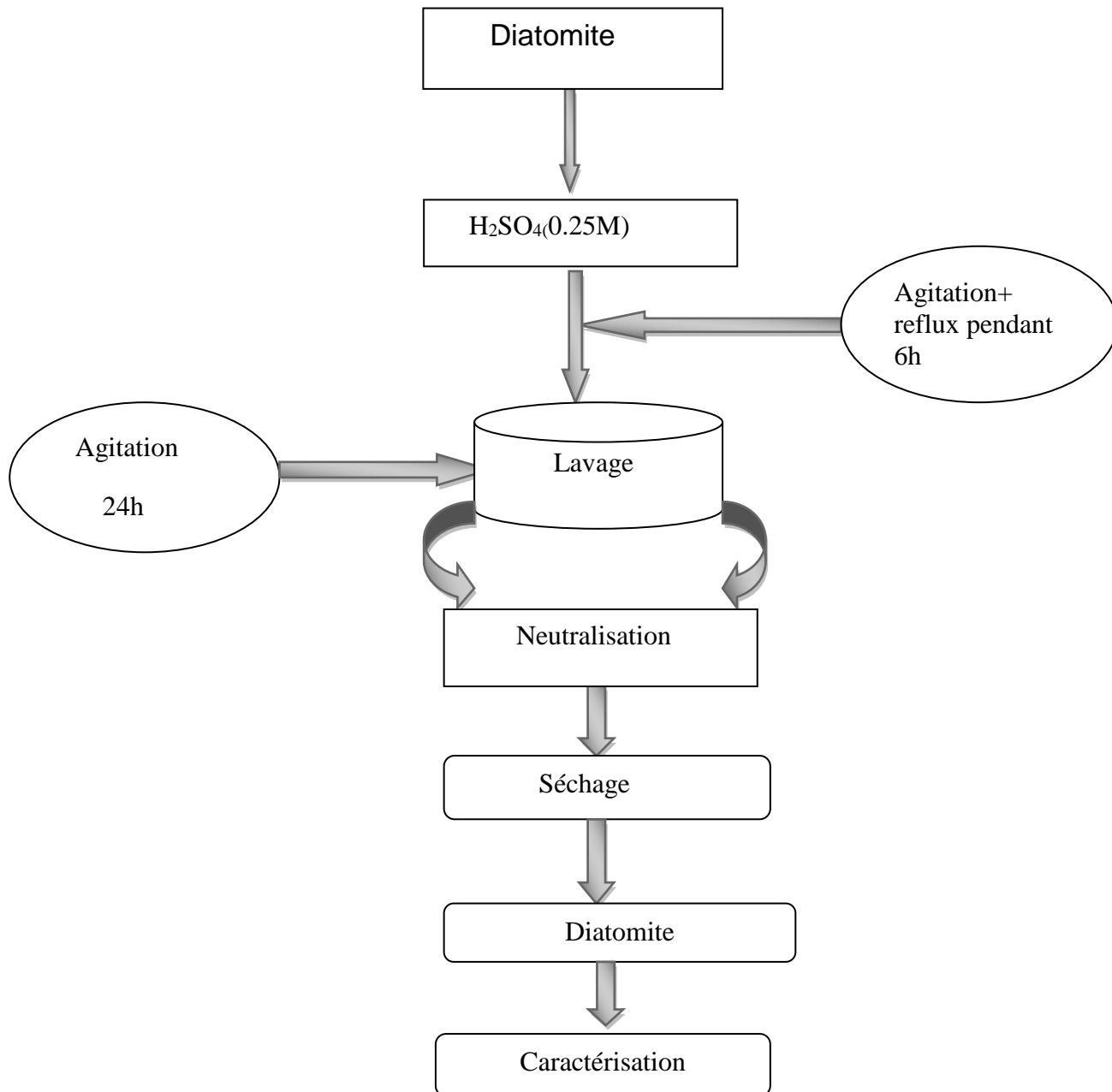
Après filtration et lavement à plusieurs reprises avec de l'eau distillée (jusqu'à un pH = 7), le gâteau obtenu est séché dans un four pendant 24 h, à 105 °C, puis broyer. Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par **MD**.

Les caractéristiques d'une diatomite purifiée et modifiée par une activation acide sont pléthore dans la littérature, nous limiterons dans ce manuscrit à évoquer les résultats d'une analyse déjà faite sur la diatomite [13].

L'activation acide de la diatomite est pratiquée dans plusieurs travaux P.Yang et al (2003) montre que le traitement de la diatomite chinoise par l'acid chloridrique 1N fait augmenter le pourcentage de silicates de 64.80 à 86.96 %. D'un autre côté d'après R

En 1925, les Anglais ont remplacé l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. Dans ce procédé la réaction entre l'argile et l'acide sulfurique est faite sous pression dans des autoclaves. Après traitement acide le produit est mélangé avec de l'eau dans des réacteurs puis filtré et séché[17].

Dans notre travail l'activation acide a été réalisée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 0.25 M, sous reflux pendant 6 heures (30gm de diatomite pour 100cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). puis le mélange va être filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à disparition de toutes traces de sulfures et obtention d'un Ph compris entre 6 et 7, ensuite la pâte obtenue est séchée dans l'étuve à 105°C pendant une nuit avant d'être broyée[18]



**Figure.II.5**protocole opératoire du processus de traitement acide de la diatomite

#### IV. REACTIFS



Tous les réactifs utilisés sont de qualité "pour analyse" et utilisés sans purification ultérieure. Lors de toutes les études menées au cours de ces expériences, les solutions utilisées sont :

- Solution de Plomb, préparée à partir du  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de qualité Merck (> 99 %).
- Solution de quinmerac préparée a partir de QM 99%
- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) de qualité Merck (25 %, d = 1,18).
- Solution d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) de qualité Merck (95-97 %, d = 1,83).
- Hydroxyde de sodium NaOH de qualité Prolabo (98 %).
- Solution  $\text{HNO}_3$  de qualité Prolabo.

## V. ETUDE EXPERIMENTALE

### V. 1. PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions mères du plomb ont été préparées en faisant dissoudre une masse bien définie de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , dans un litre d'eau distillée. Ces solutions ont été utilisées pour des dilutions successives (. 1-2500 ppm) la préparation des solutions synthétiques du plomb sont utilisées dans le cadre des essais.

L'eau distillée que nous avons utilisée au cours de nos essais aussi bien pour la préparation des réactifs que des solutions synthétiques, est caractérisée par un pH variant entre 6,15 et 6,70 et une conductivité comprise dans la gamme de 2 à 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

### V. 2. MATERIELS

#### V. 2. 1. DISPOSITIF D'ADSORPTION

Le dispositif utilisé pour obtenir les isothermes d'adsorption dans les conditions ambiantes est un agitateur multiposte (9 postes) à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale régulée (300 cps/mn), de marque « Memmert IPP200-500» (Photo n° II. 6).



*Photo II. 6. Dispositif d'adsorption de marque memmert*

### V. 2. 2. PH-METRE

Le pH-mètre utilisé est de type CRISON micro pH 2001, menu d'une électrode combinée.

L'électrode est remplie avec une solution de KCl 3M + AgCl.

L'appareil est étalonné avec des solutions tampons (Orion de pH 4,01, 7,01 et 10,01).



Photo II. 7. pH-mètre CRISON micro pH 2001

Les supports solides utilisés dans le présent travail ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 h avant tout essai d'adsorption. Elle est de marque « memmert », modèle INB 200.

## VI. DESCRIPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION

Deux adsorbants ont été utilisés pour réaliser les essais d'adsorption, il s'agit de RD ET MD.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

L'adsorption est réalisée dans des erlenmeyers identiques (Photo II. 8) avec des rapports variables métal/adsorbant. herbicide/adsorbant La solution de polluant (50 ml) et l'adsorbant (0,5 mg) sont mis dans le dispositif d'adsorption.

Les solutions sont agitées durant 24 heures et les prélèvements au cours du temps (30 mn, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h et 24 h) ainsi que le dosage du métal et herbicide résiduels permettent de suivre les cinétiques d'adsorption des polluants (Pb) et (QM) sur nos supports étudiés. Le temps d'équilibre est déterminé à partir du moment où la concentration (du métal, herbicide) en solution reste constante.

Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une pipette (1 ml) et sont conservés dans des tubes en polyéthylène après dilution pour être caractérisés par ICP-AES ou UV-Visible

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases.



*Photo II. 8. Essais d'adsorption*

### Références Bibliographiques

- [1]. Brunauer S, Emmett P H and Teller E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19.
- [2]. Zapatta-Massot, C. 2004. Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux, Thèse de l'INP Toulouse (France).
- [3]. Creangă M. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de l'INP Toulouse (France).
- [4]. Fallavier P., Babre D. et Breysse M. 1985, Détermination de la capacité d'échange cationique des sols tropicaux acides, *l'agronomie tropicale*, Vol.40, 298-307.
- [5]. Morel, R. 1989. *Les sols cultivés*. Lavoisier, 373.
- [6]. McIntyre G. J. and Stansfield R. F. D. 1988. Crystal Diffract meters, *Acta Cryst.* A44, 257-262.
- [7]. Alexander L. 1950. Geometrical factors affecting the contours of X-ray spectrometer maxima. II. Factors causing broad-ening. *J. Appl. Phys.*, 21, 126-136.
- [8]. Delineau T. 1994. Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, 597.
- [9]. Guinier A. 1964. *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 3<sup>ème</sup> ed., Dunod, Paris.
- [10]. Brindley G.W. and Brown G. 1980. *Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification*, Mineralogical Society London, 495.

- [11]. Azimi Pirsaraei Seyed Reza<sup>1</sup> , Asilian Mahabadi Hasan<sup>1, \*</sup> , Jonidi Jafari Ahmad<sup>2</sup> , Farahmandkia Zohreh<sup>3</sup> , Taran Jafar<sup>3</sup> The Effect of Acid and Thermal Treatment on a Natural Diatomite
- [12]. Lenoble V. 2003. Élimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de doctorat. Faculté des sciences et techniques de Limoges, Université de Limoges.
- [13]. DUICHEN.H élimination d'un colorant organique par adsorption sur diatomite brute et traitée .Mémoire de Magister .USTO.
- [14]. Yahiaoui A., Belbachir M., and Hachemaoui A. 2003. An Acid Exchanged Montmorillonite Clay-Catalyzed Synthesis of Polyepichlorhydrin. Int. J. Mol. Sci. 4, 548-561.
- [15]. R.Mokaya, W.Jones, M.E.Davies, M.E.Wittele.J.Mater.Chem.(1993) 381.
- [16]. Grim R. 1968. Clay Mineralogy. Mc. Graw-Hill Book Company, New York.
- [17]. Srasra E. 2002. Argile et acidité. Mécanisme de l'activation acide et propriétés résultantes", Thèse de Doctorat d'État Es-Sciences Physiques, Faculté des Sciences de Tunis.
- [18]. Seghaïri N., Koussa M., Achour S. 2004. Effet de l'activation chimique de la bentonite sur l'adsorption de substances humiques en eaux de minéralisation variable. Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 03, Juin 2004, 91-102.

**CHAPITRE III**  
**CARACTERISATION**  
**DES ADSORBANTS**

## I. INTRODUCTION

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition de l'effluent à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte, et enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant.

Pour mieux comprendre l'étude de l'adsorption des polluants (Pb et le quinmerac) sur nos adsorbants **RD** et **MD**, nous avons jugé utile de caractériser ces adsorbants. Il est intéressant de rappeler ici que **RD**, est la diatomite brute, provenant du gisement de Sig, **MD**, est la diatomite purifiée, synthétisée par une activation acide selon le protocole suivi au Laboratoire LSTGP[1].

Il s'agit de la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET, la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge et analyse thermique. Nous évoquerons également dans ce chapitre, les résultats trouvés par la microscopie électronique à transmission (MET) et le SEM couplé à un EDS et la fluorescence par les rayons X. L'objectif de cette étude est de mieux comprendre la relation entre les propriétés physico-chimiques de la diatomite et ses performances d'adsorption, en particulier pour les métaux lourds ( $Pb^{2+}$ ) et l'herbicide (QM) présents dans les eaux résiduaires.

## II. CARACTERISTIQUES ET COMPOSITION CHIMIQUE DES

### ADSORBANTS RD ET MD

Les matériaux que nous avons utilisés sont des diatomites riches en silicium. La composition chimique (% P) de ces diatomites déterminées par fluorescence X et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau III. 1.

Composition chimique (% P)	Diatomite brute RD	Diatomite modifiée MD
SiO <sub>2</sub>	68.015	83.025
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.575	5.99
CaCO <sub>3</sub>	19.25	5.38
MgO	1.241	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.024	1.99
K <sub>2</sub> O	1.491	1.04
TiO <sub>2</sub>	0.144	//
ZrO <sub>2</sub>	0.007	//
SrO <sub>3</sub>	0.038	//
Na <sub>2</sub> O	0.200	//

**Tableau III. 1. la composition chimique de la diatomite brute et modifiée**

La composition chimique de la diatomite brute RD étudiée à été déterminée par fluorescence X, quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau **III.1**.

la composition chimique montre que la diatomite est constituée majoritairement de la silice .les autres composants sont présentes en faibles quantités (fer, potassium, magnésium, titane, aluminium, sodium).les carbonates contaminent la surface du matériau et masquent une partie de la porosité et la perméabilité du produit, des résultats similaires ont été trouvés par .Al-GHouti et al...2003) et (B.Gao et al ...2005) [2,3].

L'oxyde d'aluminium peut obstruer les vides des particules de diatomite et gêner ses propriétés d'adsorption .l'oxydes de fer et les matériaux organiques sont également des impuretés indésirables qui peuvent changer la couleur et les propriétés organoleptiques des produits finis particulièrement dans l'industrie alimentaire [4].

Pour ce qui est de la diatomite activée le pourcentage est quasiment nul, pour le **TiO<sub>2</sub>** **ZrO<sub>2</sub>** **SrO<sub>3</sub>** **Na<sub>2</sub>O**. Et, la teneur en **CaO** a diminué de 19.25 à 5.38%

La quantification des éléments chimiques présents dans nos deux supports par fluorescence aux rayons X sont chiffrés en pourcentage dans le tableau III.2.

L'analyse qualitative montre très clairement que, pour nos deux échantillons (RD et MD), la présence d'oxygène (O) et de silicium (Si) en quantité substantielle, un peu moins pour l'aluminium (Al).

Pour ce qui est des autres éléments chimiques, ils sont à l'état de trace, ce qui est le cas pour le manganèse (Mg), le rubidium (Rb), le niobium (Nb), zirconium (Zr)...etc., similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs [5]

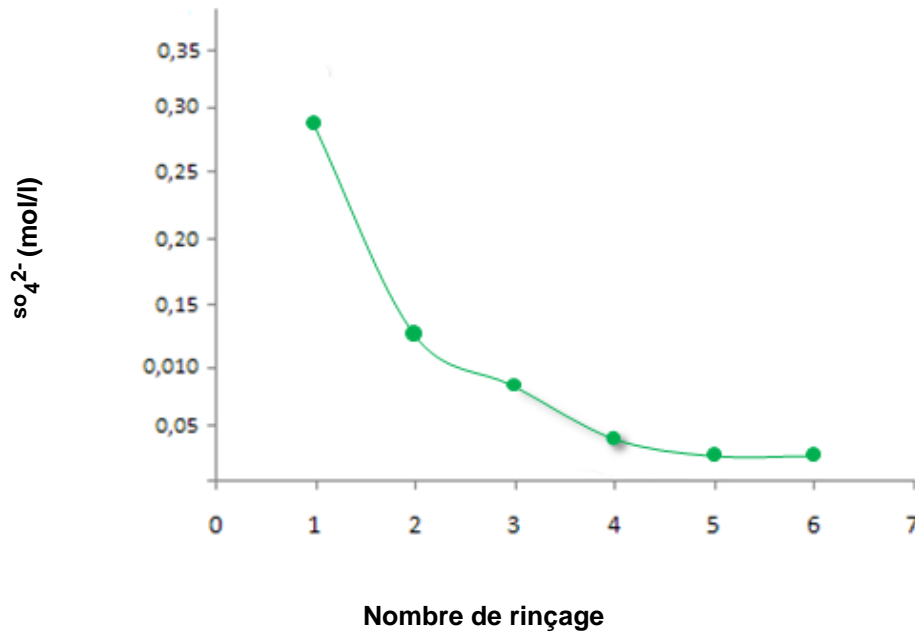
**Tableau III. 2. Analyse des éléments chimiques de la diatomite brute et modifiée**

Eléments chimiques (% P)	RD	MD
<b>O</b>	0.523	0, 521
<b>Si</b>	43.7	43.3
<b>Al</b>	,1.75	2.11
<b>Fe</b>	0.97	1.37
<b>Mg</b>	0.536	//
<b>K</b>	0.732	0.863
<b>Ti</b>	//	0.211

La présence simultanée de divers cations dans la surface de la diatomite activée peut, en effet, compliquer inutilement l'interprétation des processus d'échange. Pour ce faire, nous avons rincé plusieurs fois le solide à l'aide d'eau distillée. L'évolution de la saturation a été suivie en dosant les ions sulfures ( $SO_4^{2-}$ ) dans les solutions surnageantes.

La figure III.1 présente l'évolution de la concentration en  $SO_4^{2-}$  dans la solution surnageante au cours de 6 rinçages successifs et pour l'échantillon MD, ceci afin de tester la reproductibilité des résultats.





**Figure III. 1 - Évolution de la concentration en  $SO_4^{2-}$  (mol/l) dans la solution surnageante au cours de 6 rinçages successifs de la diatomite avec de l'eau distillée**

En ce qui concerne la structure. La diatomite ( $SiO_2.nH_2O$ ) ou de la terre de diatomées, a une couleur pâle, douce, roche légère sédimentaire composée principalement de microfossiles d'algues unicellulaires aquatiques. La diatomite est constituée d'une grande variété de forme et de taille diatomées, typiquement 10-200  $\mu m$ , dans une structure contenant jusqu'à 80-90% de vides [06]. Structure très poreuse de diatomite, de faible densité.

### III. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons X a été effectuée sur deux échantillons : La diatomite brute (RD) et la diatomite modifiée ou activée acide sulfurique (MD) la comparaison de ces différents diffractogrammes permet d'obtenir des informations sur la composition de la phase cristalline de nos deux supports solides.

Sur les deux diffractogrammes des rayons X de la diatomite (brute et purifiée) (Figure III.2et3), les pics prédominants sont ceux de type  $\alpha$ -quartz 2theta ( $20^\circ, 21^\circ, 24^\circ, 27^\circ, 31^\circ$ ) sont les pics caractéristiques de la diatomite amorphe [7.8].

Également des pics caractéristiques d'illite ( $8,70^\circ, 20,70^\circ$  et  $29,36^\circ$ ) sont observés, et ceux de calcite et ankérite à ( $3.03$  and  $2.90 \text{ \AA}$ ) Des spectres similaires ont été trouvés par HADJAJ dans ses travaux en 2005 [9].

Tableau III. 3. analyse quantitative des phases

	Sample-ID		Diatomite Brute
	Item	Unit	
<b>DRX</b>	R-WP	%	<b>10.501</b>
	Calcite	%	<b>49.05</b>
	Dolomite	%	<b>6.92</b>
	Quartz	%	<b>21.76</b>
	Illite	%	<b>15.86</b>
	CO2_XRD	%	<b>24.87</b>

Figure III. 2 - Diffractogramme de la diatomite brute (RD)

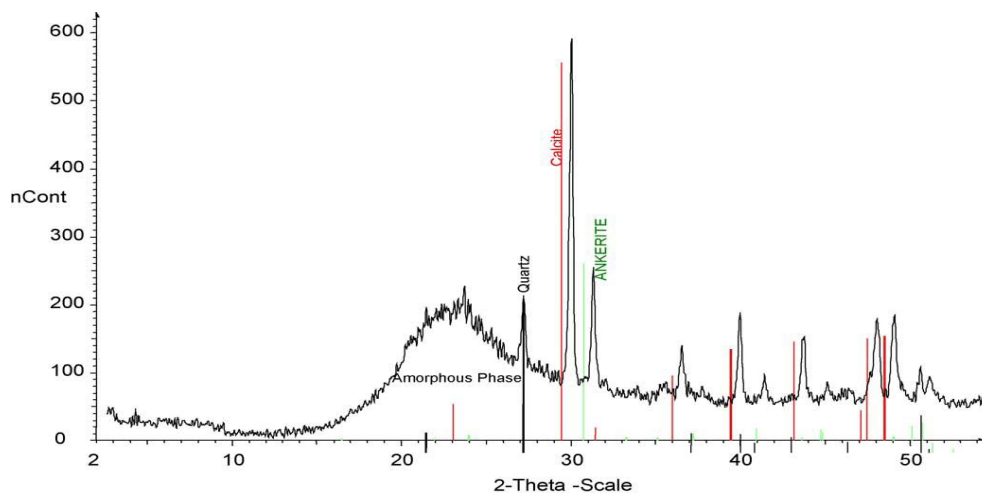
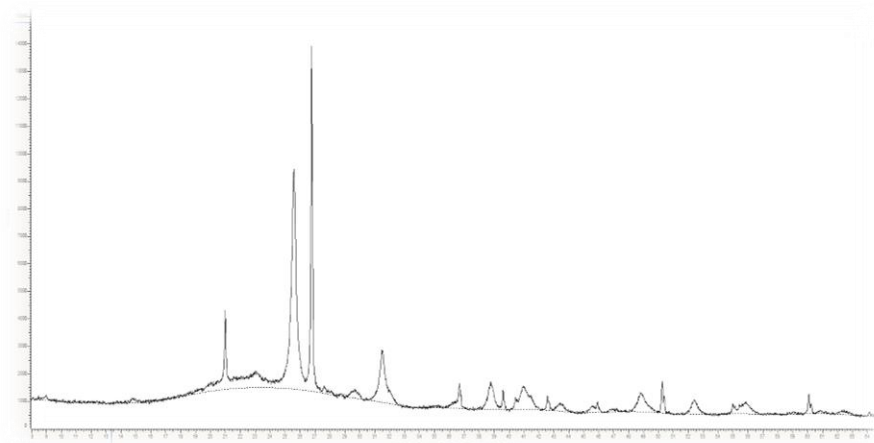


Tableau III. 3. analyse quantitative des phases

	Sample-ID		Diatomite Activée
	Item	Unit	
<b>DRX</b>	R-WP	%	<b>27.227</b>
	Calcite	%	<b>5.51</b>
	Dolomite	%	<b>11.86</b>
	Quartz	%	<b>40.41</b>
	Illite	%	<b>26.91</b>
	CO2_XRD	%	<b>8.09</b>



**Figure III. 3- Diffractogramme de la diatomite activée (MD)**

Les diagrammes présentés ci-dessus **Figure III. 3 -** indiquent la disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines telles que le quartz, Dolomite, la calcite..., et l'apparition et l'intensification des raies relatives à la silice, masquées initialement par ces impuretés. L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne purification de la diatomite. La diffraction des Rayons-X révèle que nos échantillons de diatomite sont composés de calcite, d'illite et d'une faible fraction d'ankérite éliminée après purification. la disparition des pics caractéristiques de la calcite et la dolomite suite au traitement acide et acide-thermique a été déjà observé par plusieurs chercheurs [9-10], cités par N.Belmehdi [11].

Cependant, il faut noter qu'il y a dans les échantillons testés d'autres composés, non cristallisés, tels que les oxydes de fer et de manganèse, qui ne sont pas détectés par diffraction des rayons X. C'est pourquoi, nous avons utilisé d'autres techniques telles que la fluorescence à rayons X et la MET-EDS afin d'identifier ces composés.

#### **IV. SPECTROMETRIE INFRAROUGE (IR-TF)**

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker Alpha, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids).

Les spectres IR des diatomites sont illustrés dans les figures III.4, 5 et 6. Ils révèlent des similitudes, ce qui nous a facilité l'attribution des fréquences de vibrations observés pour les deux diatomites testées.

Tableau **III. 5** .interprétation des ondes de vibrations

Nombres.d'ondes (( $\text{cm}^{-1}$ ))	Vibration
3425.92	OH ( Vibration)
1647.89	OH (Vibration)
466.68	Si-O (Vibration)
1097.3	Si-OH (Vibration)
802.24	Si-O –Al et Si-O-Si (Déformation)

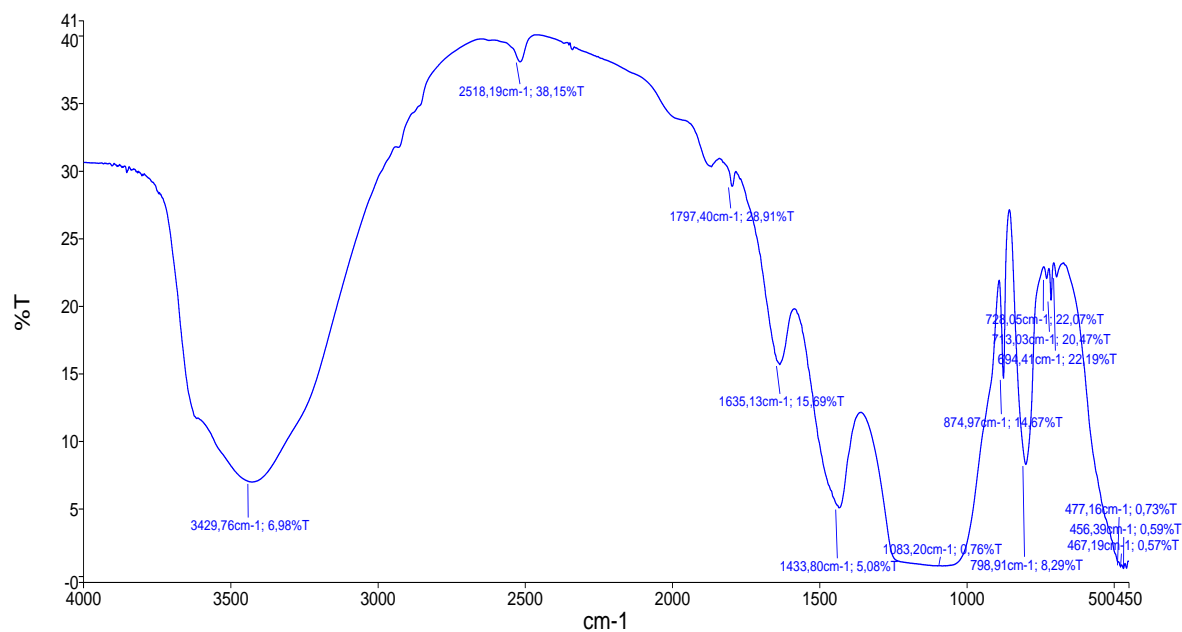
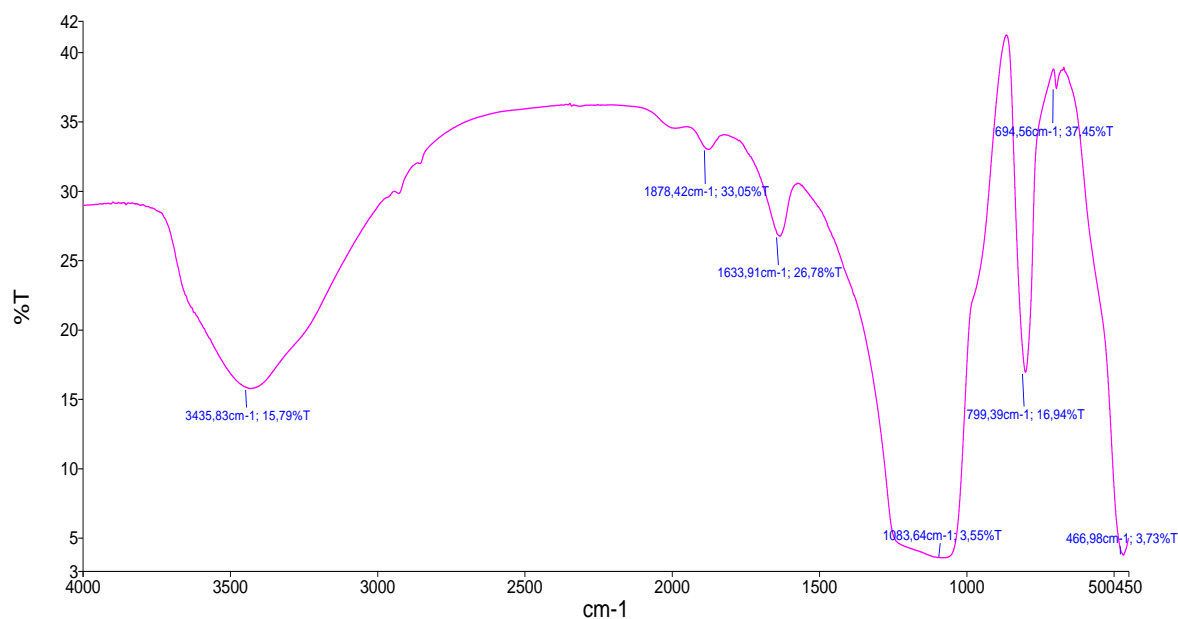


Figure III. 4– Spectre IR-TF de l'échantillon RD



**Figure III.5– Spectre IR-TF de l'échantillon MD**

Le spectre IR de l'échantillon (RD) **Figure III. 4**.montre la présence de trois bandes caractéristiques des ions carbonates ( 1431 .89,713.53,876.488) .Les bandes à (3425.92 et 1647.89  $\text{cm}^{-1}$ )et sont associées aux vibrations des groupements hydroxyles OH de la surface et de l'eau adsorbée par l'échantillon analysé ,cela montre l'affinité de la diatomite vis à vis de l'eau .Les bandes (466.689,1097.3  $\text{cm}^{-1}$ ),sont attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison Si-O,de la silice Si-OH ,la bande à 802.24 $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'Al-O-Si e la silice Si-OH. Des résultats similaires ont été trouvés par d'autres chercheurs [12-13-14]

D'après la **Figure III. 4** ,nous avons observé une bonde environ 1634 $\text{cm}^{-1}$ ,cette bande pourrait être attribuée aux bandes de vibrations des liaisons de valences des molécules d'eau H-O-H adsorbées sur la surface de silica libre [12],le spectre enregistré présent une bande d'adsorption large et intense centrée vers 1005 $\text{cm}^{-1}$ qui caractérise les vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al[15],une bande vers 751 $\text{cm}^{-1}$ attribuée au Al-O-Si[16]

## V. ANALYSE MORPHOLOGIQUE PAR MET - EDS

Une analyse qualitative de la composition des diatomites a été réalisée par Spectroscopie Dispersive en Énergie (EDS), simultanément à l'observation MET.

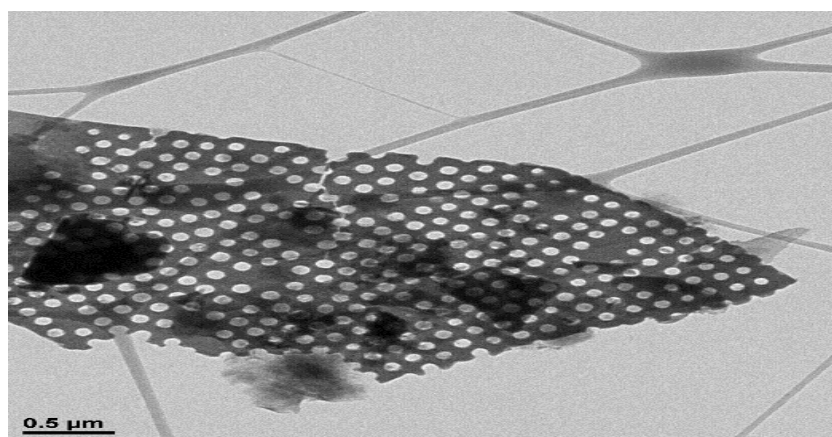
Comme indiqué sur la Photo III.1. L'étude des diatomites au MET montre l'organisation du réseau des pores et permet l'analyse des particules isolées.

Cette nouvelle méthode d'analyse ponctuelle est non destructive et ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon. L'acquisition conjointe au microscope électronique à transmission et de l'analyse X pour la même portion de particule de la diatomite est donc possible et permet une caractérisation fine de la chimie de l'échantillon. La haute résolution de cette méthode permet de mettre en évidence et de caractériser des hétérogénéités au sein d'une population de particules.

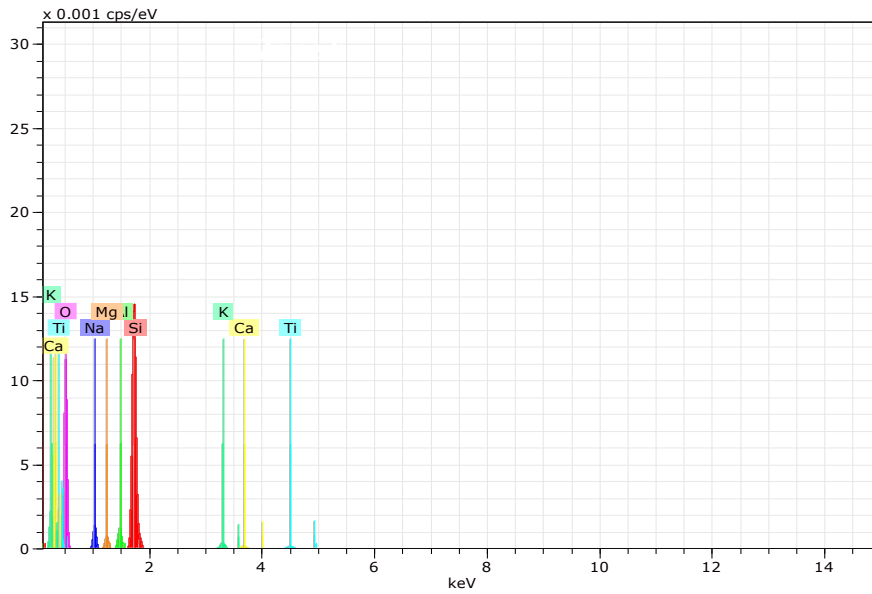
Grâce au couplage avec l'analyse X et la micro diffraction au MET, il est possible de caractériser exactement le ou les types de minéraux présents, ce qui était impossible avec les autres méthodes analytiques disponibles.

Pour tester l'homogénéité de nos échantillons, nous avons calculé le pourcentage en poids des éléments chimiques présents dans, les échantillons solides RD et MD, à partir des spectres EDS, puis procéder à une comparaison.

Pour la diatomite RD (photo III.5 et 6), l'estimation quantitative pour certains de ces minéraux, apparaît relativement simple. Les résultats sont regroupés dans les tableaux III.4 et 5.



*Photo III. 6 – Observation au MET de la diatomite RD*



Spectre EDX de la diatomite brute (DB)

D'après les résultats reportés sur les tableaux ci-dessus, la diatomite est constituée de plusieurs éléments chimiques, majoritairement l'oxygène (42,63 %), le silicium (26,17 %).

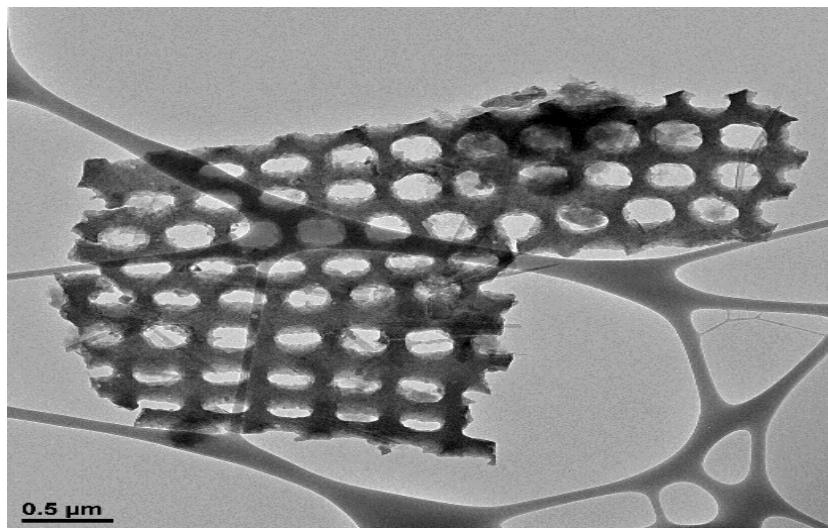
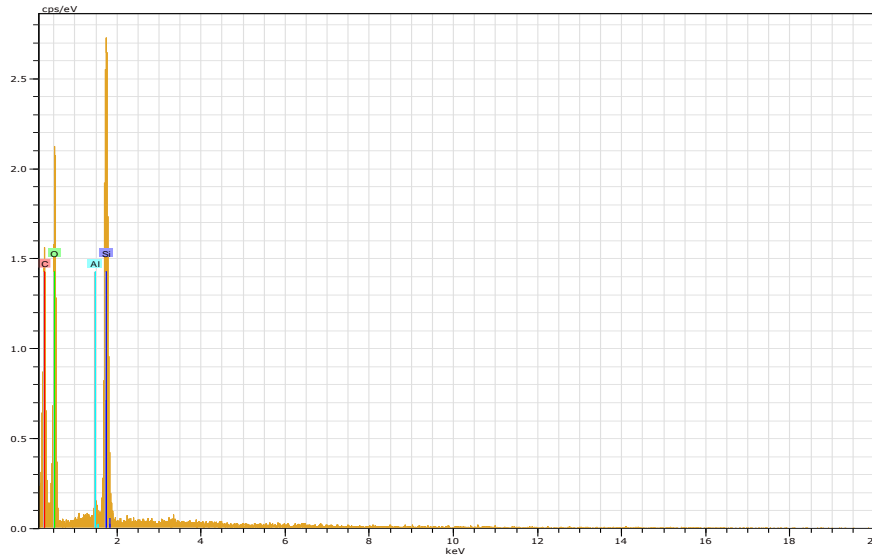


Photo III. 7.Observation au MET de la diatomite MD



Spectre EDX de la diatomite brute (MD)

Tableau III.6- Valeurs des % en poids et % surfaceque de MD

Bulk composition (wt%)							
	C	O	Al	Si	Mg	Ca	K
RD	58.95	34.72	0.30	5.18	0.09	0.75	
MD	52.62	39.80	0.25	7.33	---	---	
RD	---	84.59	0.74	12.63	0.22	1.83	
MD	---	83.84	0.56	15.60	---	---	
RD	52.96	39.54	0.37	5.44	0.13	1.50	0.05
MD	49.10	42.42	0.29	8.19	---	---	---
RD		84.06	0.79	11.57	0.27	3.19	0.12
MD		83.33	0.57	16.10	---	---	---



Les résultats montrent l'homogénéité de l'échantillon. Cela est certifié par le pourcentage des éléments chimiques présents dans l'échantillon testé, selon le tableau A la suite d'observation en microscopie électronique à transmission (MET) et d'analyses chimiques associées (MET-EDS) indiquent que ce matériau est principalement constitué de silice amorphe, comptant pour 68.017% de sa composition chimique.

## **VI. DESCRIPTION DES DIFFERENTES FORMES DES DIATOMEES**

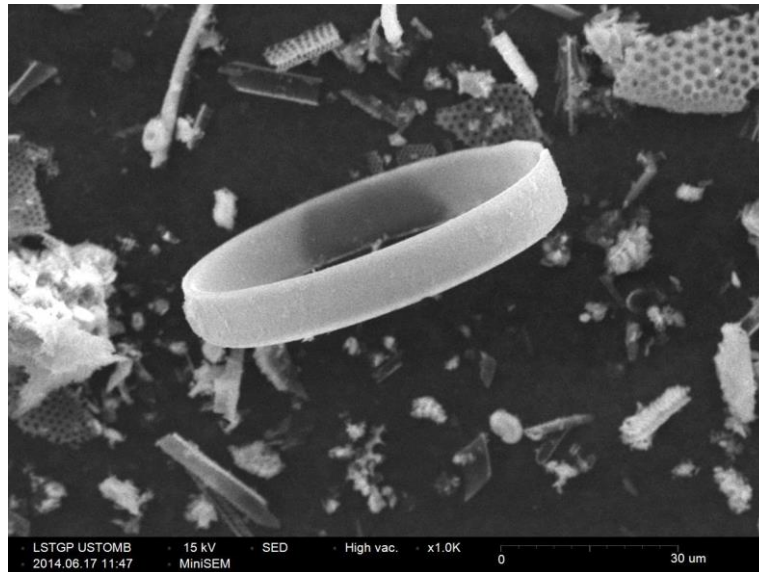
Les observations montrent les différentes formes sous lesquelles se présentent les diatomites. Ce sont des formes centriques : de formes enroulées : sphères, anaux et fuseaux.

### **VI. 1. LES DIATOMEES CENTRALES**

À symétrie radiale: le frustule circulaire porte des stries, rayonnant depuis un point ou une aréole (qui n'est pas forcément situé au centre de la valve), ou une réticulation (figureI.3).

### **VI. 2 .LES DIATOMEES PENNALES**

à symétrie bilatérale :le frustule allongé présente des Stries disposées autour d'un plan de symétrie bilatérale. De nombreuses Diatomées Pennales présentent sur ce plan de symétrie une fente, le raphé, interrompue par un nodule de silice central. Elle permet une communication avec le milieu extérieur et l'excrétion de mucilage. Si cette fente est atrophiée ou peu marquée, on parle de pseudo-raphé. Les Pennales sans raphé sont appelées Diatomées araphidées ou crypto-raphidées (figureI.4).



*Photo III. 8 – diatomite en forme centrique*



*Photo III. 9– diatomite en forme pennée*

## VII. CARACTERISATION TEXTURALE

La caractérisation texturale des adsorbants a été effectuée à l'Université d'Alicante au laboratoire d'Electrocatalyse et Electrochimie des Polymères du département de Chimie Physique. Cette caractérisation déterminera leur comportement dans le processus d'adsorption. La surface spécifique des adsorbants a été déterminée par analyse BET (physisorption de l'azote à 77 K) avec un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,999.

Elle nous renseigne sur la texture des différents échantillons préparés. Cette méthode consiste à déterminer la quantité d'azote nécessaire à la formation d'un film mono moléculaire adsorbé sur la surface du solide .

Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la forme de ses pores.

Le tableau III.6. regroupe les différentes caractéristiques de la texture des deux diatomites.

Les volumes microporeux et mésoporeux déduits à partir des données des isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> sont calculés respectivement, selon les méthodes de Dubinin-Radushkivich (DR) et Barrett, Joyner et Halenda (BJH) qui seront décrites ci-après.

**Tableau III.7 - Caractéristiques physico-chimiques des diatomites testées**

Caractérisation texturale	Diatomite (RD)	Diatomite modifiée (DM)
Surface spécifique ( $S_{BET}$ ) ( $m^2/g$ )	26.47	39.90
Volume des micropores $V_{DR}$ (N <sub>2</sub> ) ( $cm^3/g$ )	0.011	0.014
Volume des mésopores $V_{meso}$ (BJH) ( $cm^3/g$ )	0.101	0.103
largeur moyenne des pores ( $\mu m$ )	3.81	3.84
Volume des micropores $V_{DR}$ (CO <sub>2</sub> ) ( $cm^3/g$ )	0.009	0.09

D'après ces résultats, nous remarquons que les diatomites ont un large éventail de surface qui varie de 26.47 pour RD à 39.90 m<sup>2</sup>/g pour MD.

La surface spécifique de la Silice est de 6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> [17, 18], mais très faible comparée à celles d'une argile seule (700 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) [19]. Ceci est donc en accord avec la composition globale du solide dans lequel la silice est majoritaire.

Par ailleurs, l'activation acide de la diatomite attaque profondément la taille des pores et libère en solution certains métaux tels que : Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>. Cette activation permet l'augmentation de la surface spécifique et l'abaissement de la capacité

d'échange cationique et la génération des sites actifs d'adsorption [20, 21]. Ce qui provoque une augmentation des propriétés de surface (acidité et porosité) et une augmentation de la surface spécifique et du volume poreux.

Il est important de signaler, qu'une surface spécifique élevée permettrait d'améliorer la capacité d'adsorption des gaz et des ions métalliques [22, 23].

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme. La méthode utilisée à cette fin est celle de BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951) [24] qui permet de déterminer les volumes et surfaces cumulées par les pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3000 Å (mésopores et macropores) pendant l'adsorption du N<sub>2</sub>. La présence des micropores est observée à partir des isothermes d'adsorption et de la surface spécifique.

Les courbes de distribution de la taille des pores de RD et MD sont illustrées par les figures III.10, III.11 et III.12

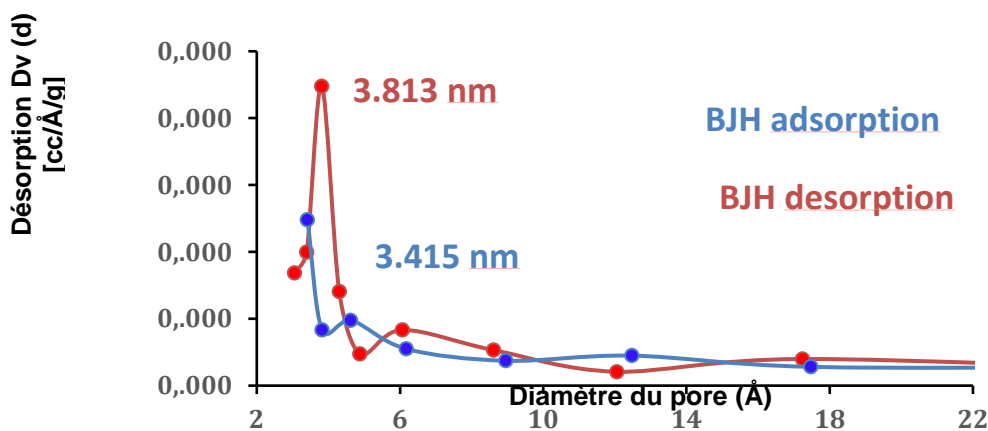


Figure III. 10– Distribution de taille des pores par la méthode de BJH pour RD

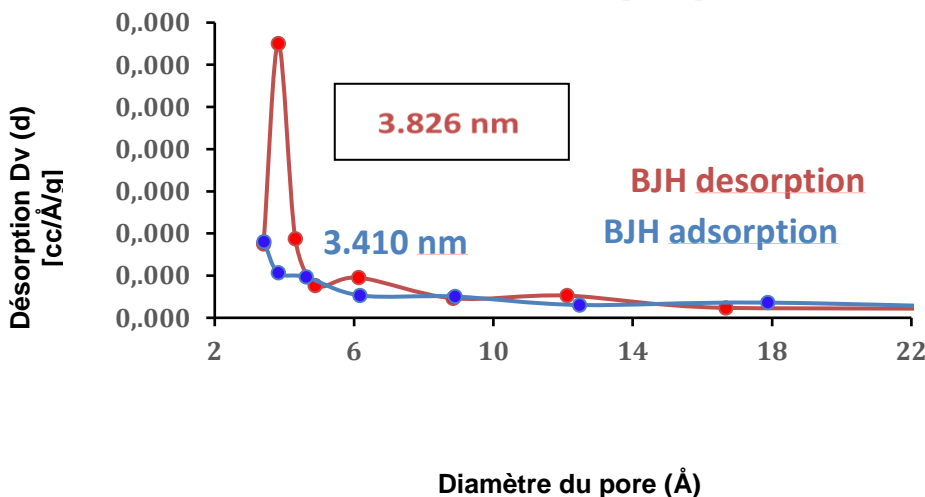


Figure III. 11– Distribution de taille des pores par la méthode de BJH pour RD

D'après les (figures *III. 10 et 11*), la distribution des diamètres de pores pour les échantillons RD et MD est quasiment identique.

Des travaux réalisés ont permis de conclure aussi que la porosité de ces matériaux peut être contrôlée par la nature de l'acide utilisé [25].

Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis (figures ci-dessus), la quantité de vapeur restante adsorbée lors de la désorption pour une valeur  $P/P_0$  donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression [26].

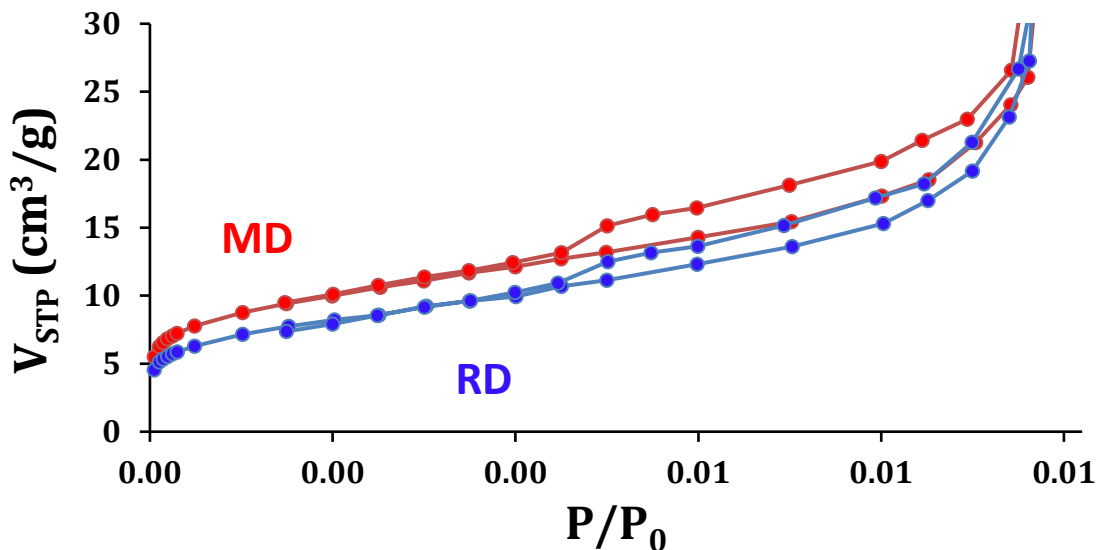


Figure III. 12 - Isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon DM

Après avoir atteint la saturation ( $P/P_0=1$ ), en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives ( $P/P_0$ ) décroissantes. Nous avons pu obtenir l'isotherme de désorption, qui est l'éloignement des molécules de gaz de la surface du solide, donc une diminution de la concentration à la surface par rapport à la concentration totale du gaz. La figure III.12 présente respectivement les isothermes d'adsorption-désorption des diatomites **RD** et **MD**.

Nous avons déterminé la distribution du volume poreux au moyen de la méthode citée ci-dessus et qui ne tient pas compte des pores dont le diamètre excède 200 nm. La distribution des mésopores est calculée à partir de la branche de désorption de l'azote pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,1 et 0,98. Elle donne des informations sur le diamètre des pores d'accès. Tandis que celle calculée à partir de la branche d'adsorption donne des informations sur la distribution réelle du diamètre des pores.

Sur les isothermes des deux solides étudiés (figure III. 12 ) nous notons une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de  $(P/P_0)$  inférieures à 0,4, ce qui indique l'existence d'une forte interaction entre la surface des solides et l'azote.

A faible pression, l'adsorption est plus forte dans les micropores en raison de la forte interaction entre l'azote et la matrice adsorbante suivie d'une asymptote horizontale relative au remplissage des mésopores. La boucle d'hystérésis pour la diatomite activée MD se déclenche à une pression relative  $P/P_0 = 0,4$  relativement plus basse que celles enregistrées pour RD respectivement  $P/P_0 = 0,43$  et  $0,45$ . Du fait que l'hystérésis commence à des basses pressions relatives, nous pouvons affirmer que la texture du solide MD est très rigide et bien définie et que sa mésoporosité est importante. Rappelons aussi que ces isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  sont du **type IV** selon la classification de IUPAC (cf. figure I.12) et une boucle d'hystérésis du **type A**, selon la classification de Deboer. Elles sont caractéristiques de **solides mésoporeux** présentant des pores de forme presque cylindrique.

Sur la base de ces données, nous relevons que le diamètre des pores et le volume poreux déterminés par la méthode BJH et par la méthode géométrique ne sont pas du même ordre de grandeur. Ces résultats nous laissent penser que la faible taille des mésopores est déterminée avec le modèle de BJH, en revanche, le modèle géométrique  $4V_p/SS$  tient compte que d'une moyenne sur l'ensemble de la porosité.

## VIII. ANALYSE THERMIQUE

### VIII. 1. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en poids d'un minéral en fonction de la température. L'ascension de la température est de 5° C/minute. La quantification des pourcentages des espèces diatomées présentes a été obtenue à partir des pertes de poids entre 25 et 850° C. La courbe thermogravimétrique des réactions endothermiques comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau :

- l'estimation de la perte de poids associée au départ des molécules d'eau libre d'hydratation entre 50 et 90 °C [28, 29, 30, 31], correspondant à une perte en poids allant jusqu'à 12 %,
- l'estimation de la perte de poids associée à la déshydroxylation de la surface (OH de la structure de la diatomite (eau cristalline)) [32], débutant à partir de 500° C, correspondant à une perte en poids de 1 à 2 %.

Les résultats obtenus pour les analyses ATG sont arborés sur la figure III.13 L'étude de la stabilité thermique montre que notre support solide est stable à partir de 650 °C, cette interprétation, uniquement à la Diatomite activée à l'acide sulfurique MD de masse initiale égale à 17,3089 mg

Le premier palier, coïncide avec la perte d'eau libre d'hydratation importante (eau hygroscopique) à basse température qui s'étend entre 25 et 76° C. Elle est estimée à 1.125%. Il a été montré par des auteurs que l'eau physisorbée est éliminée vers 40° C [33]. Le deuxième palier correspond à la perte d'eau interstitielle qui s'étend entre 90° C et 400 °C. Elle est estimée à 1.23 % (0,2142 mg).

Par ailleurs, les pertes des masses enregistrées à des températures élevées (> 600° C) peuvent correspondre à la décomposition des carbonates résiduels (perte de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), qui sont détectés par spectroscopie infrarouge vers 1400 cm<sup>-1</sup>. La perte de masse dans ce dernier palier a été estimée à 3,99 % (0,6906 mg).

A signaler que, le pourcentage de la perte de masse relatif à cette élimination est de l'ordre de 3.15% .Des auteurs ont effectués des études similaires sur des diatomites e

genèse algérienne, et ils ont observés que la déshydroxylation des groupes silanols s'étend entre 500 et 700° C [34].

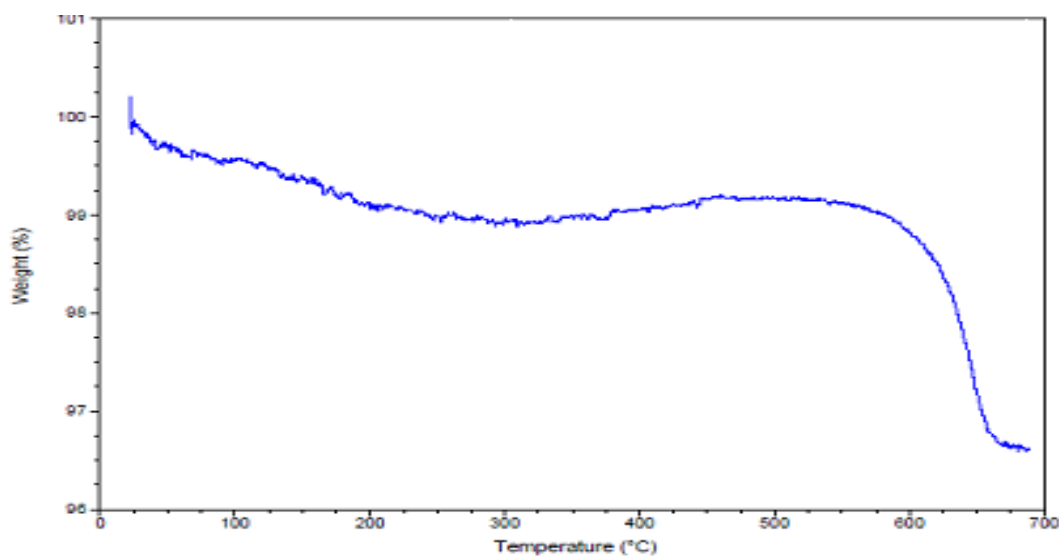


Figure III. 13 – Courbes thermogravimétriques de la diatomite MD

## IX. X. POINT DE ZERO CHARGE $pH_{PZC}$

Le point de charges nulles  $pH_{pzc}$  est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro-Garcia et *al.* et Sontheimer et *al.* Citée par Barka [36] pour déterminer le  $pH_{pzc}$  des diatomites étudiées. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0,01 M) ou de soude (0,01 M), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostaté maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,2 g d'adsorbant. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté.

Sur la figure III.13, nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout d'adsorbant correspond au  $pH_{pzc}$  de notre matériau.

Il est de 6.2 pour RD et de 5.9 pour MD, ainsi pour des pH supérieurs au  $pH_{pzc}$ , la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs la surface est chargée positivement [37, 38].



Le tableau III.13 donné par Behra et *al.*, 1999 [39] attribut des valeurs de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de quelques solides adsorbants et montre qu'il existe une très grande variabilité de ces valeurs de pH. Lorsque le pH est inférieur à la valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , les surfaces sont chargées positivement et peuvent libérer les cations comme le  $\text{Pb}^{2+}$ . Lorsque le pH est supérieur à la valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , les surfaces sont chargées négativement et peuvent fixer des cations comme le  $\text{Pb}^{2+}$ .

De leur côté Fanget et al, en 2002 [41] ont trouvé que le pH du point de charge nulle de la kaolinite = 4,6. Tous ces résultats confirment que les  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  trouvés dans nos travaux sont en accord avec ceux trouvés par ces auteurs.

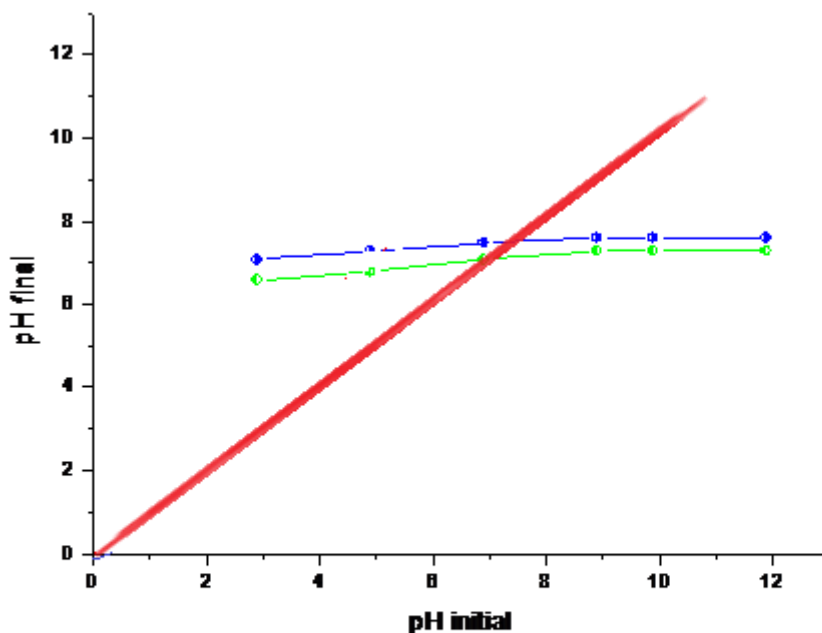


Figure III. 13 – Détermination des points de charge nulle pour les diatomites RD et MD

Tableau III.8 – Valeurs de pH pour le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) de quelques phases solides (d'après Behra et al., 1999 dans Louche, 2009) [39, 40].

Matériel	$\text{pH}_{\text{pzc}}$	Matériel	$\text{pH}_{\text{pzc}}$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundium)	9.1	$\beta\text{-MnO}_2$ (birnessite)	7.2
$\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (gibbsite)	5.0	$\text{SiO}_2$ (quartz)	2.0-3.0

$\gamma$ -AlOOH (boehmite)	8.2	TiO <sub>2</sub> (anatase, rutile)	6.3
BeO	10.2	ZrO <sub>2</sub>	6.4
CuO (tenorite)	9.5	ZrSiO <sub>4</sub>	5.0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite)	6.5	Albite	2.0
$\alpha$ -FeOOH (goethite)	7.8	Chrysolithe	> 10
$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematite)	8.5	Feldspars	2-2.4
FeOOH (amorphe)	8.1	Kaolinite	4.6
MgO	12.4	Latex	8.0
$\delta$ -MnO <sub>2</sub> (vernadite)	2.8	Montmorillonite	2.5

**Références Bibliographiques**

- [1]. R.Mokaya, W.Jones, M.E.Davies, M.E.Wittele.J.Mater.Chem.(1993) 381
- [2].M.A.Al-GHouti, M.A.M.K hraisheh,S.JAllen and M.N.Ahmed,enviro.  
.manage.,69(2003)229-235.
- [03].B.Gao,P.Giang, F.An,Sh.Zhao and Zh.Ge,appl.surf.sci.,250(2005)273-279.
- [04].Breese,R.O.Y.,1994.diatomite;in:carr,D.D.(Ed),industrial.minerals and  
Rocks.SMME,colorado,USA,pp.397-412
- [5].Belmehdi .N Elimination du phosphore sous la forme des phosphates Par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifiée au fer- FHMD. Mémoire de Magister .USTO.
- [ 06] Vasconcelos P. V., Labrincha J. A., Ferreira J. M. F.“Permeability of diatomite layers processed by different colloidal techniques”. J. of the Eur. Ceram. Soc. 20 pp201-207, (2000).
- [7] Breese ,R.O.Y.,1994.diatomite ;in:carr,D.D.(Ed),industrial minerals and  
Rocks.SMME,colorado,USA,pp.397-412
- [8]. S.J.Alen ,L.J.Whitten ,G.Mchary,Dew.Chem.Eng.Minor.process615,231(1988).
- [9]. Hadjadj,A.; Belabbesa, R.; Belkadib, M.; Guermouchec, M.H.; Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support *Applied Surface Science* 240 (2005) 131–1393.
- [10]. H.Sahraoui, S.Barnadess, K.Alkamel,A.Nadiri,A.Yakoubi.2003, Etude de l’activité catalytique d’une diatomite marocaine dans la réaction de décomposition de l’isopropanol
- [11]. N. Belmehdi. Elimination du phosphore sous la forme des phosphates Par adsorption sur la diatomite brute et diatomite modifiée au fer- FHMD .Mémoire de Magister .USTO.
- [12]. Farmer.V.C « The Infra Red Spectra of Minerals E.d Mineralogical Society 1974; p343-349 [13]. Brinker C.J., Brow R.K., Tallant D.R.1990. Kirkpatrick, Surface structure and chemistry of high surface area silica gels, J. Non-Cryst. Solids. 120, 26-33.
- [13].S.J.Alen, L.J.Witten, G.Mckay, Dew.Chem.Eng. Miner process.615.231 (1988).

- [14]. J.Huang, Y.Liu, Q.Jin, X.Wang, J.Yang, Adsorption Study Of Water Soluble dye Reactif Red Mf -3B, using sonication –surfactant –modified attapulgit clay. *Jof Hazard.Mater* 143(2007) 541-548.
- [15]. Russell J.D. (1987). Infrared methods. In: A hand book of determinative methods in clay mineralogy, Wilson MJ (Ed.) Blackie and Son Ltd, NY, 133, 11-67.
- [16]. Akolekar D., Chaffee A., Howe, R. (1997). The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*. Vol. 19, No. 5: 359-365..
- [17]. Zaman A.A., Tsuchiya, R., and Moudgil, B.M. 2002. Adsorption of a Low Molecular Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin. *J. Colloid & Interface Sci.*, 256 (1): 73-78.
- [18]. Subramaniam K., Yiacomou S. and Tsouris C. A. 2001. Surface forces control the interactions between colloidal particles in natural aquatic. *Colloids Surf.* 177, 133-146.
- [19]. Calvet, R. 2003. *Le sol, propriétés et fonctions*. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris.
- [20]. Srasra E. 1987. *Caractérisation minéralogique, propriétés physico-chimiques et application de l'argile du gisement*. Haïdoudi. 171p. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Faculté des Sciences, Tunis.
- [21]. Srasra E., Bergaya F., Van Damme H., Arguib N.K. 1989. Surface properties of an activated bentonite. Decolorization of rape-seed oil. *Applied clay science*. 4. 411-421.
- [22]. Stupp S. I. and Ciegler G. W. 1992. Organoapatites materials for artificial bone. I. Sunthesis and microstructure. *J. Biomed Mater Res* 26: 169 - 83.
- [23]. Lusvardi G., Malavasi G., Menabue L., Sladini M.2002. Removal of cadmium ion by means of synthetic hydroxyapatite. *Waste Management*. Vol. 22, 853 – 857. Issn: 0956-053X.
- [24]. Barrett E.P., Joyner L.G., and Halenda P.P. 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American chemical society*, 73: 373. 380.
- [25]. El Hammari L. 2007. *Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques*. Thèse de doctorat. Université de Mohammed V- Rabat.

- [26]. Laurette S, 2004. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs d'O- et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat. Université de Limoges.
- [27]. Xiaofeng Yang, James A. 1996. Guin. Pore diffusivities in deactivated unimodal and bimodal coal liquefaction catalysts. *Applied Catalysis A: General* 141-153-174.
- [28]. Mackenzie, R. C. 1957. The differential thermal investigation of clays. Mineralogical Society, Clay Minerals Group, London: 456.
- [29]. Mackenzie, R. C. 1970. Differential thermal analysis. Vol. 1: Fundamental aspects. Academic Press, New York: 775.
- [30]. Robert, M. 1977. Quelques exemples d'utilisation de l'analyse thermique en minéralogie. Conférence présentée au stage sur : Les méthodes d'analyse thermique et leur application à l'étude des matériaux. Centre d'Études de Chimie Métallurgique, Vitry-sur-Seine (France), 7 au 11 mars 1977.
- [31]. Paterson, E., and Swaffield, R. 1987. Thermal analysis. In *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy* (ed. Wilson, M. J.). Chapman & Hall: 299.
- [32]. Erdemoglu M., Sarikaya M. 2000. The effect of grinding on pyrophyllite flotation. *Minerals Engineering*, 15, 723–725.
- [33]. Jal P. K., Surdarshan M., Saha A., Sabita Patel, Mishra B. K. 2004. Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects* 240 (2004) 173 – 178.
- [34]. C.H.Giles, Smith, J.C. *colloid interf.Sci.*47 (1974)755-756
- [35]. Madsen F.T. 1998. Clay mineralogical investigations related to nuclear waste disposal. *Clay Minerals*, 33, 109-129.
- [36]. Barka N. /2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse UFR : Physico-chimie des Matériaux à Caractères Appliqués. Université d'Agadir.
- [37]. Chun H., Yizhong W., Hongxiao T. 2000. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere* 41. 1205-1209.
- [38]. Hu C., Tang Y. C., Wang Y.Z. and Wong P.K. 2003. Characterization and photocatalytic activity of noble-metal-supported surface bond-conjugation TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> for the destruction of azo dye. *Applied Catalysis B: Environmental* 40: 131-140.
- [39]. Behra, Ph., Douch, J., Binde, F. 1999. Sorption mechanisms at the solid-water interface. In: J. Berthelin, P.M. Huang, J. M. Bollag, F. Andreux (Eds.): *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*. Kluwer Academic/Plenum Pub., Dordrecht, 1-14.

- [40]. Louche J. 2009. Régulation de la sécrétion des phosphatases acides des champignons ectomycorhiziens et mobilisation de phosphore organique dans la rhizosphère des arbres forestiers : approches biochimiques et moléculaires. Thèse de doctorat. INRA, Montpellier.
- [41]. Fanget B., Devos O. et Naffrechoux E. 2002. Rôle des acides humiques dans le transfert du pyrène entre les minéraux argileux et l'eau. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 15, numéro hors série, 95-108.

**CHAPITRE IV**  
**ADSORPTION DU PLOMB**

## INTRODUCTION

Comme mentionné auparavant, la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds tel que le plomb. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou formation d'hydrate sur la surface [1, 2].

Le but est d'étudier l'adsorption du plomb choisi comme métal lourd toxique, à partir d'une solution synthétisée, sur RD (diatomite à l'état brute) et MD (diatomite activée à l'acide sulfurique) caractérisées dans la partie précédente.

Nous avons, en premier lieu, étudié l'élimination du Pb (II) avec la diatomite RD à la température ambiante (25° C), de sorte à se conformer aux exigences d'une simulation d'adsorption réelle et répondre strictement à ce concept.

Nous nous sommes intéressés, par la suite, à étudier l'adsorption avec une diatomite activée acide MD, cette étape devra nous renseigner sur l'effet d'ouverture des pores sur l'adsorption.

Ayant ainsi remarqué le rôle de la modification des diatomites par une activation acide dans l'adsorption par de nombreux auteurs, nous avons donc acidifié notre support solide par une solution d'acide sulfurique (protocole cité ci-haut), cette étape a fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre. D'autre part, nous présentons les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption du Pb sur nos supports solides, à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, le pH de la solution et la concentration initiale du Pb. Puis, nous effectuons une comparaison entre nos deux adsorbants pour ce qui est le pouvoir adsorbant.

Une première série d'échantillons est préparée en mettant en équilibre une masse de la diatomite avec un volume  $V$  d'une solution de Pb de concentration connue. Après réaction, la quantité du Pb fixé sur le solide est calculée par la méthode des restes :



$$[\text{Pb}]_{\text{fixée}} = [\text{Pb}]_{\text{initiale}} - [\text{Pb}]_{\text{solution}} \quad (20)$$

La quantité de molécules adsorbées est souvent exprimée en mole par gramme de solide ou mg/g conformément aux recommandations de l'IUPAC.

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat [3]. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures) [3, 4], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [5, 6].

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (Pb) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Le protocole expérimental se déroule comme suit :

L'adsorption du métal lourd étudié est réalisée dans les conditions ambiantes dans un agitateur multiposte à une température contrôlée (25° C) avec une oscillation horizontale réglée de 150 à 180 coups par minute (cps.mn<sup>-1</sup>) (cf. § III. du chapitre II). Nous rappelons, que nous avons introduit des solutions micropolluantes d'absorbât, variant de 1 à 2500 ppm, auxquelles nous ajoutons une masse constante d'adsorbant.

L'adsorption de Pb par les solides adsorbants est influencée par le temps de contact. Pendant un temps de contact moyen de 24 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Le plomb restant en équilibre est analysé par un spectromètre d'émission avec atomisation par plasma à couplage inductif (ICP-AES). Le pH initial des solutions de Pb<sup>2+</sup> varient de 4,0 à 6,0, bien en dessous du pH de précipitation du métal (pH > 6,5 pour Pb<sup>2+</sup>).

## I. ADSORPTION DU Pb PAR RD

Les isothermes d'adsorption du plomb à 25 °C, par la diatomite RD sont représentées ci-dessous, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg/g), en fonction de la quantité de Pb restante dans la solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg/l).

### I. I. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Pour déterminer le temps d'équilibre, une cinétique doit être établie auparavant. Celle-ci met en évidence une augmentation rapide de la capacité d'adsorption dans un premier temps, pour atteindre l'étape de stabilisation après plus de **60min** d'adsorption. A cet effet, nous avons jugé utile de prolonger l'agitation à 24 heures pour tous nos essais. Pour ce qui de la masse de l'adsorbant, nous l'avons fixée à 0,5 g pendant tous nos travaux.

Une solution de 2500 ppm Pb (II) est mise en contact avec une densité de 0.5 g/l de diatomite. Le pH de la suspension a été ajusté à la valeur 4 par ajout de  $\text{HNO}_3$  (0,1M). Après réaction, le plomb restant en équilibre est analysé par ICP.

Nous rapportons les résultats de cette étude sur la figure (IV.1) :

La courbe indiquée sur la figure (IV.1) présente l'évolution de la capacité d'adsorption de la diatomite **RD** en fonction du temps à 25°C. Les résultats montrent que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre est de 60 minutes de contact. Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbé. La cinétique d'adsorption ne semble pas influencée par les concentrations du composé adsorbé.

Ce même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du Pb (II) sur une diatomite turque [7] et le charbon actif [8]

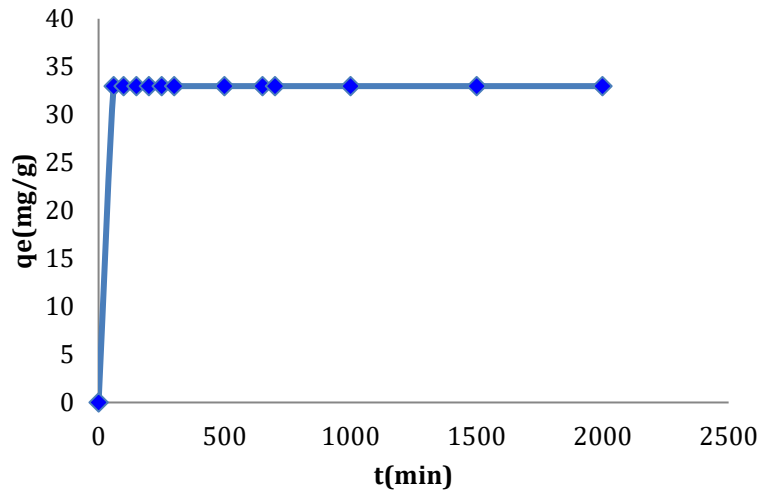


Figure IV. 1. Cinétique d'adsorption du Pb par RD à  $C_0 = 2500$  ppm

## I. 2. ISOTHERME D'ADSORPTION

Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles décrites ci-haut.

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes  $Q_e = f(C_e)$  ou montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout de 60 minutes de contact. Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 45 min, 1, et 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases.

Rappelons dans ce chapitre que le calcul qui nous permet d'obtenir les quantités adsorbées exprimées en mg d'une solution aqueuse par gramme d'adsorbant, est donné par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V}{m_{ads}} \quad \text{Avec } m = 0,5 \text{ g et } V = 50 \text{ ml. (21)}$$

Où les paramètres suivants représentent:

$Q_e$  : Quantité de polluant par unité de masse ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$C_0$  : Concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ),

$C_f$  : Concentrations résiduelles à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ),

V : Volume de l'adsorbant (l),

$m_{ads}$  : Masse de l'adsorbant (g).

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe appelée «isotherme d'adsorption».

Dans le cas des solutions en contact avec un solide, on s'intéresse à la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant: la capacité d'adsorption est maximale lorsque l'on atteint la saturation c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbant dans la solution reste constante à l'équilibre.

Après 45 min d'adsorption (Figure IV.2), nous remarquons une allure classique de l'isotherme (type II). La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement, mais l'équilibre n'a pas encore été atteint et les quantités adsorbées par RD sont faibles car la surface de contact alors offerte n'est pas encore grande suite au contact qui prend de l'importance avec le temps et des agitations intermittentes. pour ces 45 min d'adsorption, la quantité adsorbée est de 30 mg/g.

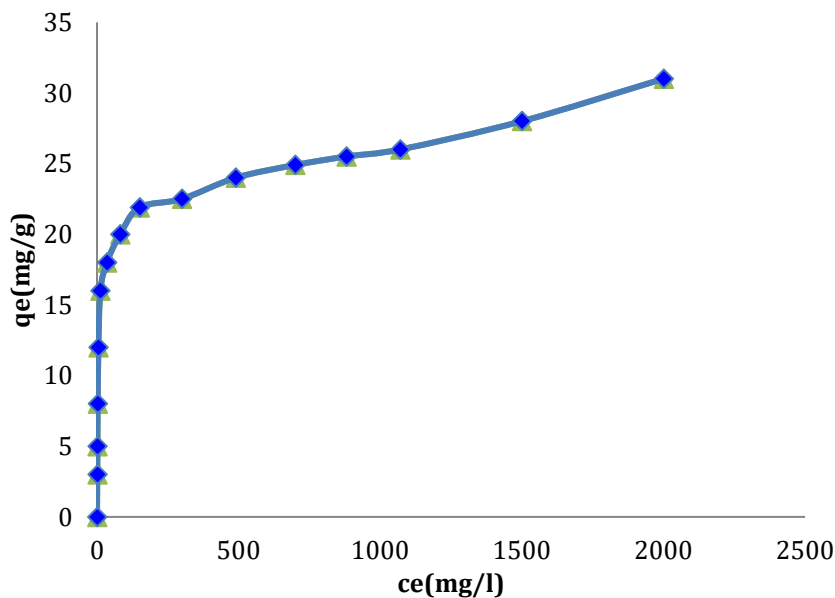
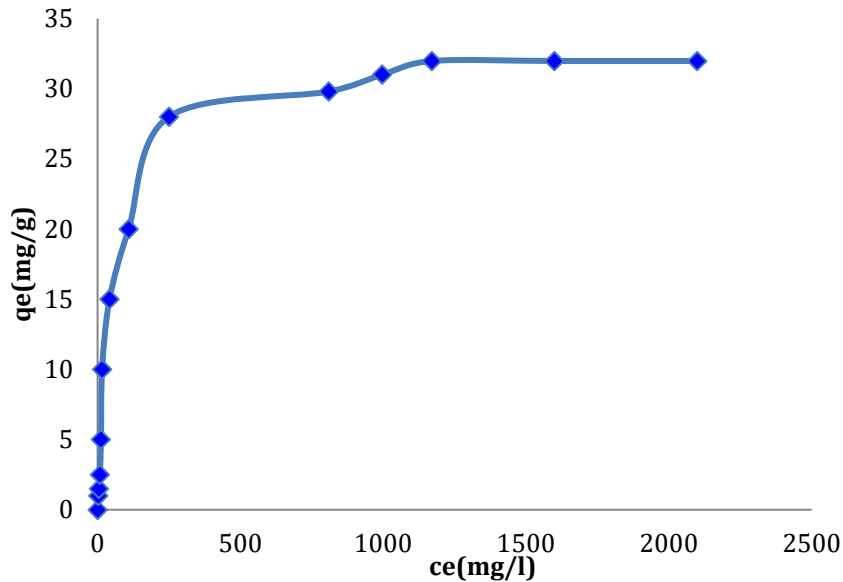


Figure IV. 2 - Isotherme d'adsorption du Pb par RD après 45 min d'adsorption à température ambiante (25° C)

En revanche, après une heure (01h) d'adsorption (Figure IV.3), l'équilibre est atteint. L'allure de notre isotherme est du type I selon la classification de JILES. Elle met en évidence deux parties :



*Figure IV. 3 - Isotherme d'adsorption du Pb par RD après 1 heure d'adsorption à température ambiante (25° C)*

- La première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec un taux avec une quantité adsorbée égale à 31,67 mg/g.
- La seconde partie, se présente sous forme d'un palier de saturation où les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. et l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint.

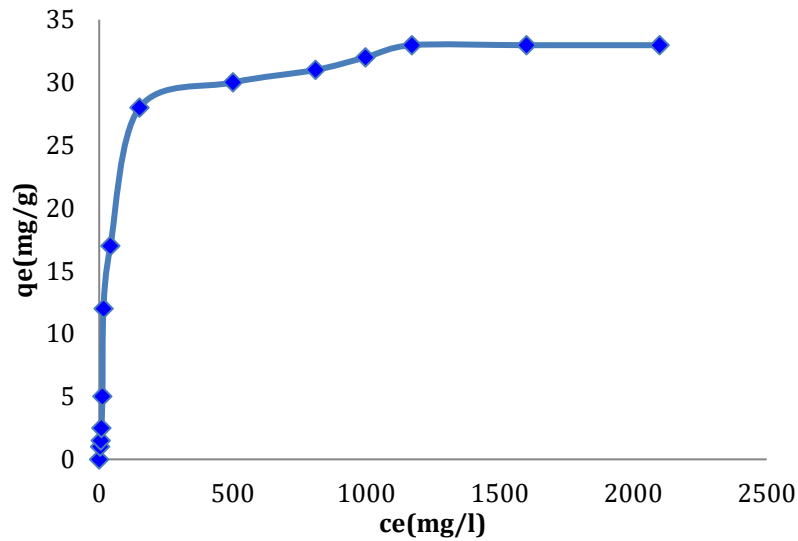


Figure IV. 4 - Isotherme d'adsorption du Pb par RD après 24 heures d'adsorption à température ambiante (25° C)

L'isotherme d'adsorption est du type I, elle aussi. Selon la classification de Giles et al [10]. Ce type d'isotherme peut se résulter de la formation d'une monocouche d'adsorbât à la surface du solide et il ne se produit ensuite aucune adsorption pour des valeurs plus élevées.

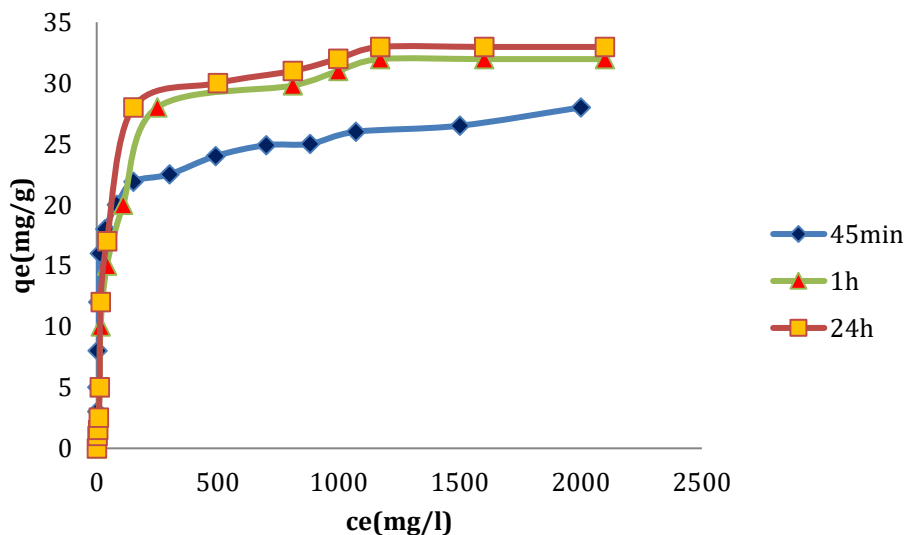


Figure IV. 5 - Isothermes d'adsorption du Pb(II) par RD après 45 min, 1, et 24 heures d'adsorption à température ambiante (25° C)

Les taux de Pb immobilisés par la diatomite RD, augmentent en fonction du temps selon le modèle logarithmique  $Q_e = a \cdot \log(t) + b$  ( $a$  et  $b > 0$ ) et s'expriment par différents mécanismes reconnus par différents auteurs [11.12.13]. Ces mécanismes sont de pseudo 1<sup>er</sup> ordre et de pseudo 2<sup>nd</sup> ordre. Ces résultats sont en accord avec les travaux de plusieurs chercheurs [14.15]. D'autres mécanismes concurrents tels la diffusion sont suggérés par d'autres auteurs [15.16].

**Tableau IV.1- La capacité d'adsorption du Pb(II) sur RD en fonction de la concentration après 24 h d'adsorption**

$[\text{Pb}^{2+}]_0$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$[\text{Pb}^{2+}]_{\text{ads}}$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$(\text{Pb}^{2+})_{\text{ads}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	% $[\text{Pb}^{2+}]_{\text{ads}}$
1	0	1	0.1	100
5	0	5	0.5	100
10	0	10	1	100
25	0	25	2.5	100
50	0	50	5	100
100	9.5	90.5	9.05	90.5
200	82	118	11.8	59
500	350.3	149.7	14.97	29.94
750	590.2	159.8	15.98	21.30
1000	800	200	19	20
1200	997.3	202.7	20.27	16.83
1500	1270.3	329.7	32.97	15.68
2000	1670.3	329.7	32.97	14.28
2500	2170.3	329.7	32.97	13.51

Le graphe porté sur la figure IV.5 nous confirme que l'adsorption du Plomb (II) sur notre diatomite RD est relativement faible pour les premières 45 min. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 24 heures de contact, après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce même comportement a été observé dans le cas de l'adsorption du Pb (II) sur d'autres matériaux algériens [17].

Nous avons présenté dans le tableau IV.1, la variation de la quantité du Plomb (II) adsorbé à l'équilibre par la diatomite RD ainsi que le pourcentage retenu, pendant 24 heures d'agitation, en fonction de la concentration initiale de cet ion dans les solutions étudiées. Nous remarquons que la quantité des ions  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbée est maximale pour les

faibles concentrations de départ, soit un taux d'adsorption de 100 % pour une concentration initiale  $C_0 = 50$  ppm.

Ces valeurs restent quand même plus élevées que celles obtenues par Salman.T. et al [18] sur une diatomite turque ET M, Amini et al [19]. Elles sont également plus importantes que celles obtenues par Businelli M. et al. [20] lors de l'étude macroscopique d'équilibre sur l'adsorption et la désorption du Pb (II) sur certains composants minéraux du sol (montmorillonite, illite, kaolinite et goethite).

A titre de comparaison, Businelli M. et al. [20] ont trouvé une capacité de rétention de différents matériaux. Ces résultats sont différents des nôtres et montrent que les supports solides de différentes origines (montmorillonite, illite, kaolinite et goethite) présentent des capacités d'adsorption variables vis-à-vis des cations métalliques. Ils indiquent également que les cations métalliques ont une affinité relativement importante pour la diatomite.

### I. 3. MODELISATION DES ISOTHERMES

Les résultats expérimentaux ont été analysés selon le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

#### I. 3. 1. ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR

L'isotherme d'adsorption de Langmuir peut être décrite par la relation suivante :

$$\frac{C_{eq}}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (22)$$

- $K_L$  : représente la constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir, qui est liée à l'énergie libre d'adsorption [21].
- $C_{eq}$  : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre,
- $Q_e$ : représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant.
- $q_m$  : capacité maximum d'adsorption.



Le tracé graphique de la relation  $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$ , permet d'obtenir une droite de pente  $\frac{1}{q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{K_L \cdot q_m}$ .

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales de ce processus d'adsorption (45min, 1h et 24 h) des ions  $Pb^{2+}$  sur RD

, selon le modèle de Langmuir sont illustrées par les figures IV.6, IV.7 et IV.8.

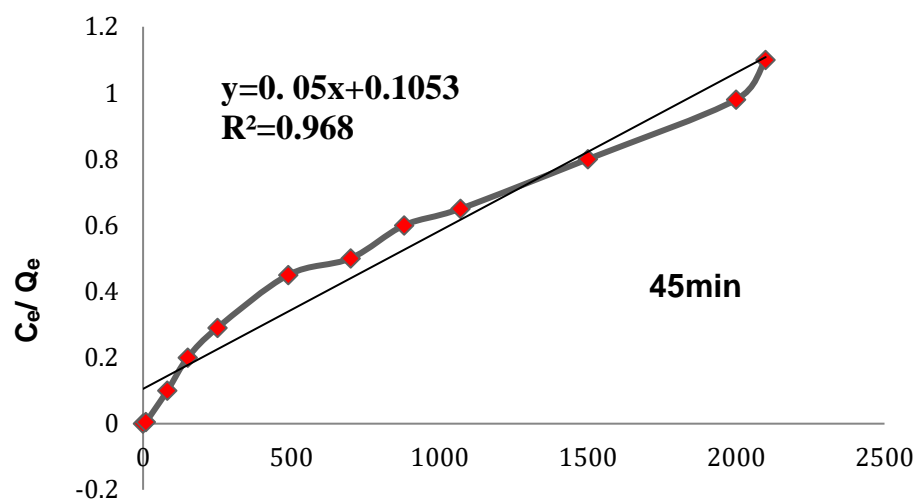


Figure IV. 6 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (45min) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par RD à température ambiante (25° C)

L'équation de la courbe est :

$$\frac{C_e}{q} = 0,05C_e + 0,1053 \text{ avec } R^2 = 0,968$$

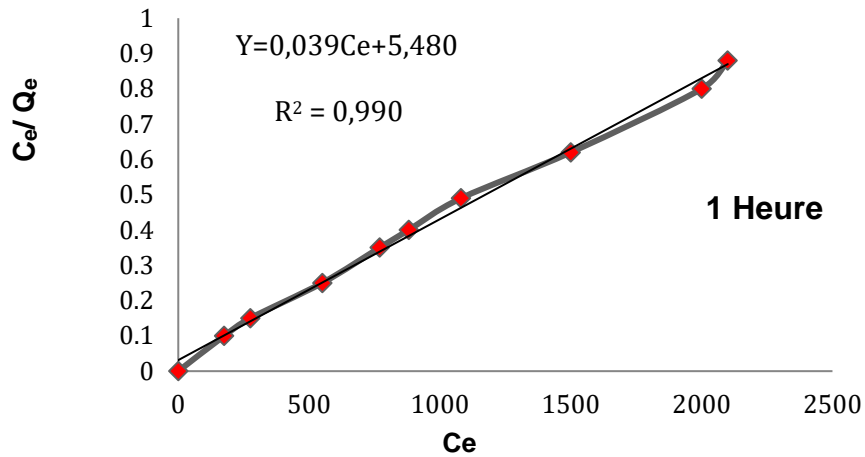


Figure IV. 7 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (3h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^{\circ} C$ )

L'équation de la courbe est :

$$\frac{C_e}{q} = 0,039 C_e + 5,480 \quad \text{avec} \quad R^2 = 0,990$$

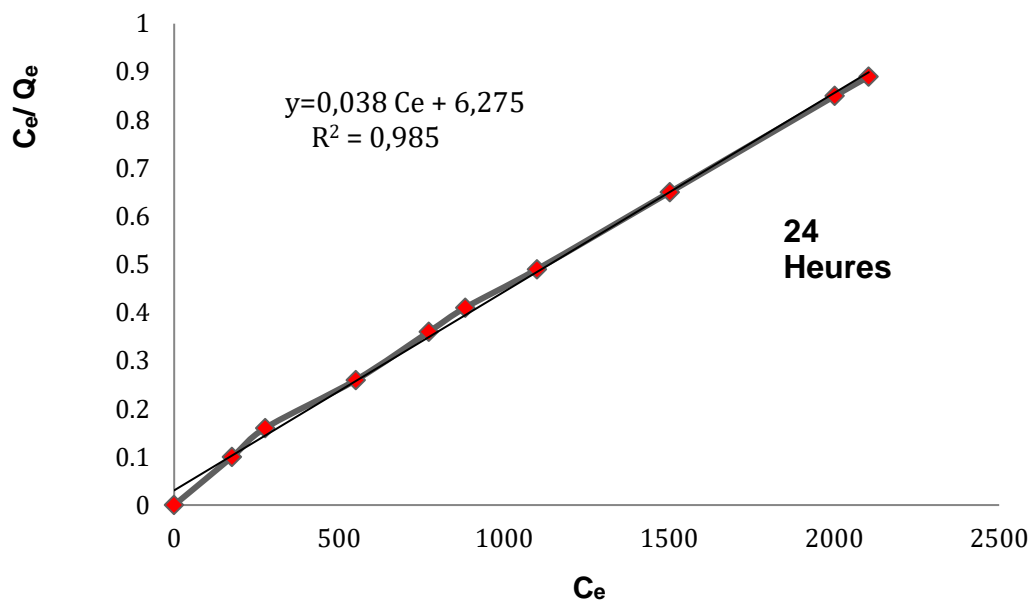


Figure IV. 8 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^{\circ} C$ )

L'équation de la courbe est :

$$\frac{C_e}{q} = 0,038 C_e + 6,275 \quad \text{avec} \quad R^2 = 0,985$$

### I. 3. 2. ISOTHERME D'ADSORPTION DE FREUNDLICH

Les isothermes d'adsorption de Freundlich peuvent être décrites par la relation :

$$q = K_F(C_{eq})^{1/n} \quad (22)$$

- $K_F$  : constante d'équilibre d'adsorption selon Freundlich ( $\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ),
- $n$  : coefficient de l'équation de Freundlich,
- $q$  : quantité adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g),
- $C_{eq}$  : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l).

L'introduction du logarithme népérien à température fixée permet d'obtenir la forme linéaire et  $K_F$  et  $1/n$  sont des constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption :

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{eq} \quad (23)$$

Les représentations de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_{eq}$  relatives à RD sont exposées sur les figures IV.9, IV.10 et IV.11.

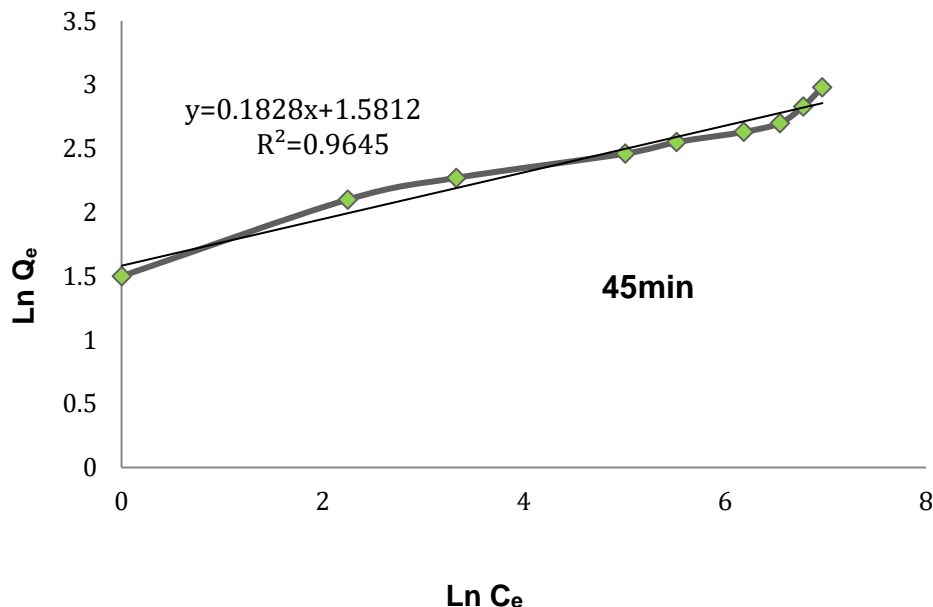


Figure IV. 9- Linéarisation de l'équation de Freundlich (1h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^\circ C$ )

L'équation obtenue est :  $\ln Q_e = 0.1828 \ln C_e + 1,581$  avec  $R^2 = 0,964$

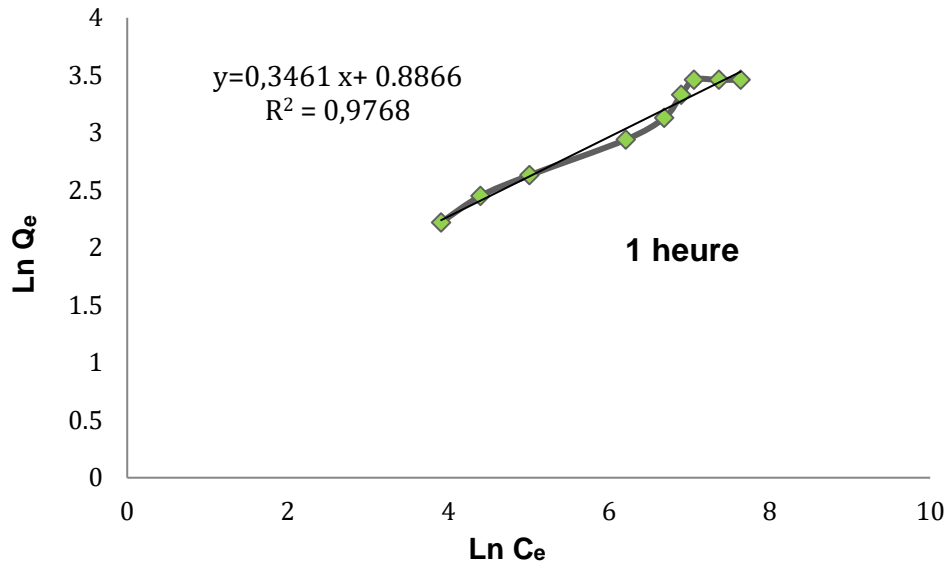


Figure IV. 10 - Linéarisation de l'équation de Freundlich (1h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^{\circ}C$ )

L'équation obtenue est :  $\ln Q_e = 0,3461 \ln C_e + 0,8866$  avec  $R^2 = 0,9768$

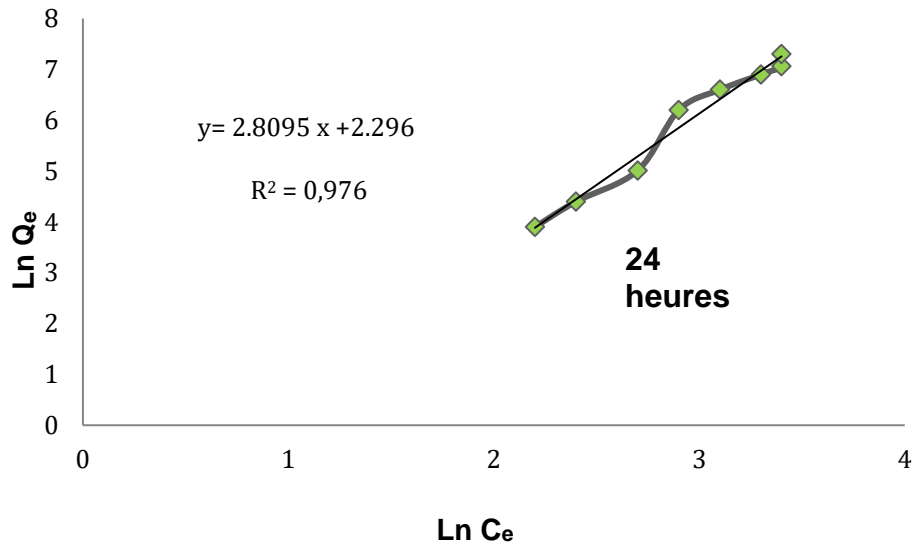


Figure IV. 11 - Linéarisation de l'équation de Freundlich (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par RD à température ambiante ( $25^{\circ}C$ )

L'équation obtenue est :  $\ln Q_e = 2,8095 \ln C_e + 2,296$  avec  $R^2 = 0,976$

A partir des équations de ces droites, nous avons calculé les valeurs des constantes  $q_m$  et  $K_L$  (modèle de Langmuir),  $K_F$  et  $n$  (modèle de Freundlich), pour la diatomite brute **RD** dont les valeurs sont regroupées dans le tableau IV.2.

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimension  $R_L$  [22], appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation suivante :

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (24)$$

Avec  $K_L$  : la constante de Langmuir et  $C_0$  la concentration initiale du  $Pb^{2+}$ . Les valeurs de  $R_L$  montrent le type de l'isotherme, comme dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.2- Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  contenus dans des solutions aqueuses synthétiques sur RD**

Adsorbants		Langmuir				Freundlich			
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R^2$	$R_L$	1/n	n	$K_F$	$R^2$
<b>RD</b>	45min	19	0.47	0.968	0,063	0.182	5.47	3,74	0,964
	1H	31	0.007	0.990	0,054	0.346	2.89	4,69	0,976
	24H	32.97	0.006	0.985	0,034	2.809	3.55	4,62	0,976

**Tableau IV.3- Valeurs de  $R_L$  et type d'isotherme [26]**

Valeurs de $R_L$	Type d'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Cette tendance a été confirmée par McKay et al. (1982) [28]. Ils mettent en exergue les valeurs  $R_L$ , entre 0 et 1, l'adsorption est favorable. Les valeurs calculées varient de 0,063 à 0,034 (tableau IV.2), ceci certifie que nous avons une adsorption favorable.

La modélisation des résultats expérimentaux reportés sur le tableau IV.2 concernant les facteurs de corrélation  $R^2$  (qui exprime l'adéquation entre les points expérimentaux et le modèle après optimisation des paramètres), montre que l'isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  par **RD** est mieux décrite par le modèle de Langmuir.

En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont tous proches de 0,99 contrairement à ceux de Freundlich.

A noter que la quantité maximale adsorbée  $q_m$  calculée selon le modèle de Langmuir est de l'ordre de 32.97 mg. g<sup>-1</sup>.

Les valeurs de  $K_L$  donnent des informations sur l'intensité de l'adsorption. En effet, plus la valeur de  $K_L$  n'est élevée, plus l'énergie d'adsorption du métal à la surface du solide est importante. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs déterminées par différents auteurs [23.24] .

Dans une étude similaire, Shu et al. (1997) et Bereket et al. (1997) [25.26] attribuent ce phénomène à l'existence de plusieurs types d'interaction et pensent que l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur des matériaux aluminosilicates est de type chimique et se fait de manière plus énergique.

Les résultats de l'ajustement des constantes  $K_F$  et  $n$ , valeurs calculées à partir des graphes de linéarisation de l'équation de Freundlich sont  $K_F = 3.74 - 4.69$ , et  $n = 5.24 - 5.84$ . Il a été montré que les valeurs de «  $n$  » comprises entre 1 et 10 représentent une adsorption favorable [27].

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Cependant, l'énergie d'adsorption ( $E_0$ ) calculée à partir de l'isotherme de DR fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [29].

- $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ : la chimisorption domine le mécanisme de sorption.
- $E$  est entre 8 et 16  $\text{kJ mol}^{-1}$ , l'échange ionique est le facteur dominant.
- $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$ : la sorption est dominée par diffusion intra particule [30].

**Tableau IV.4- Énergie d'adsorption calculée par la méthode de DR**

	<b>Diatomite brute (RD)</b>	<b>Diatomite activée (MD)</b>
<b>Energie d'adsorption (<math>E_0</math>) (kJ/mol)</b>	5.73	6.8

## I. 5. MODELES CINETIQUES

Quand les seuls phénomènes d'adsorption ou de désorption sont impliqués, la variation de la composition de la phase liquide permet d'obtenir la vraie cinétique d'adsorption ou de désorption. Mais quand l'accessibilité des surfaces est déterminée par la diffusion moléculaire, la variation de la composition de la phase liquide reflète la cinétique de disparition des solutés de celle-ci. Il en résulte que les expériences ne conduisent qu'à des informations apparentes.

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait du déterminisme de la sorption selon les trois situations suivantes :

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules de solutés et les surfaces. La diffusion moléculaire n'intervient pas ce qui correspond à des suspensions de particules absorbantes non poreuses. Il s'agit des modèles basés sur l'énergie des liaisons.
- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination "driving force models", ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire, il s'agit des modèles de diffusion.

### I. 5. 1. MODELE DE LA CINETIQUE DU PSEUDO PREMIER ORDRE

Il a été supposé que dans ce modèle (Lagergren, 1898) [31.32] la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  et la quantité  $Q_t$  adsorbée à cet instant (mg/g) et que l'adsorption est réversible [33]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 \cdot (Q_e - Q_t) \quad (25)$$

Où  $Q_e$  et  $Q_t$  exprimées en mg/g, sont les quantités des ions métalliques adsorbées sur le support solide à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement.  $k_1$  est la constante de vitesse de la réaction de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'équation (25), sujette aux conditions aux limites :  $t = 0$  à  $t = t$  et  $Q_t = 0$  à  $Q_t = Q_e$ , devient après intégration :

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (26)$$

Dans la plupart des cas, l'équation du pseudo premier ordre de Lagergren ne s'applique pas tout au long du processus d'adsorption, elle est généralement appliquée au cours des premières minutes (20-30 min) de l'adsorption.

A partir de la pente et de l'intersection du tracé de  $\log (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$ , avec l'axe des ordonnées, nous parvenons à déduire  $k_1$  (constante de vitesse du premier ordre) et  $Q_e$  (capacité d'adsorption à l'équilibre).



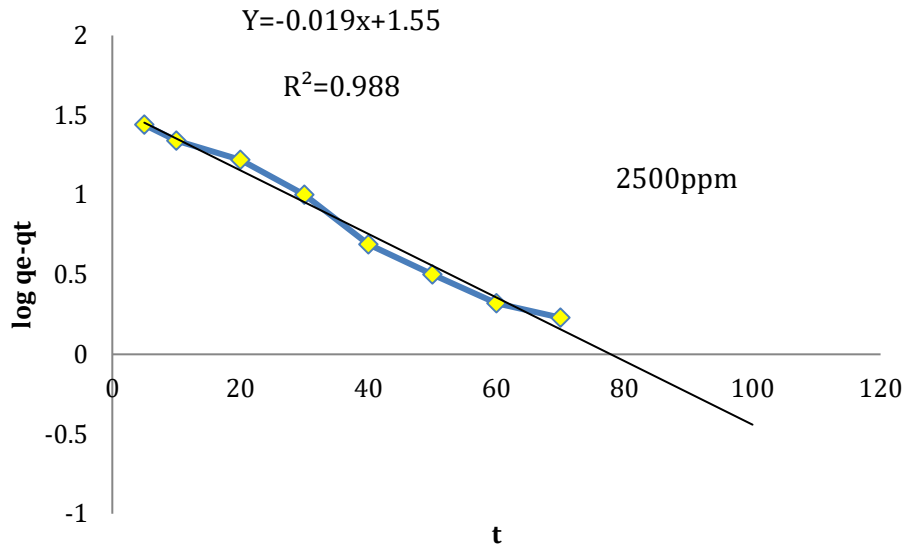


Figure IV. 12 – modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du Pb<sup>2+</sup> 2500ppm par RD à température ambiante (25° C)

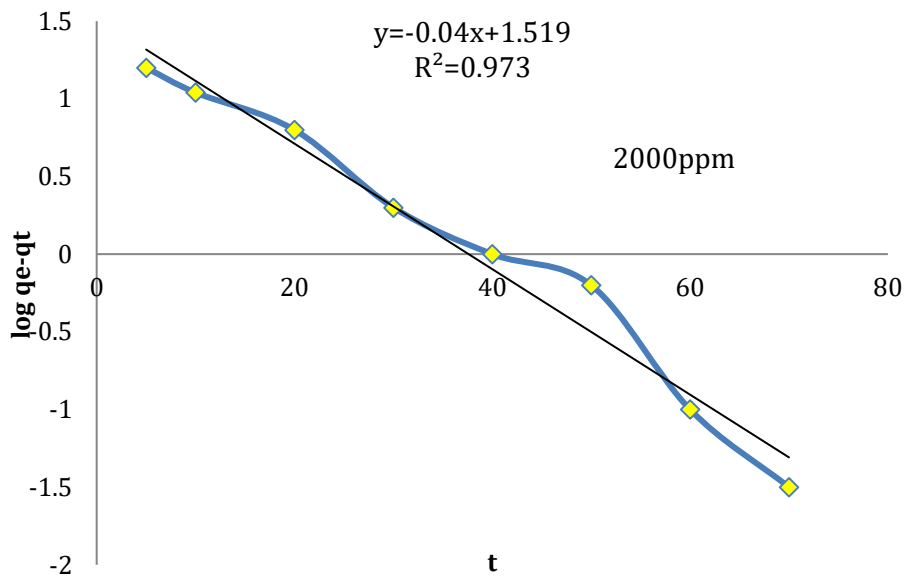


Figure IV. 13 – modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du Pb<sup>2+</sup> 2000ppm par RD à température ambiante (25° C)

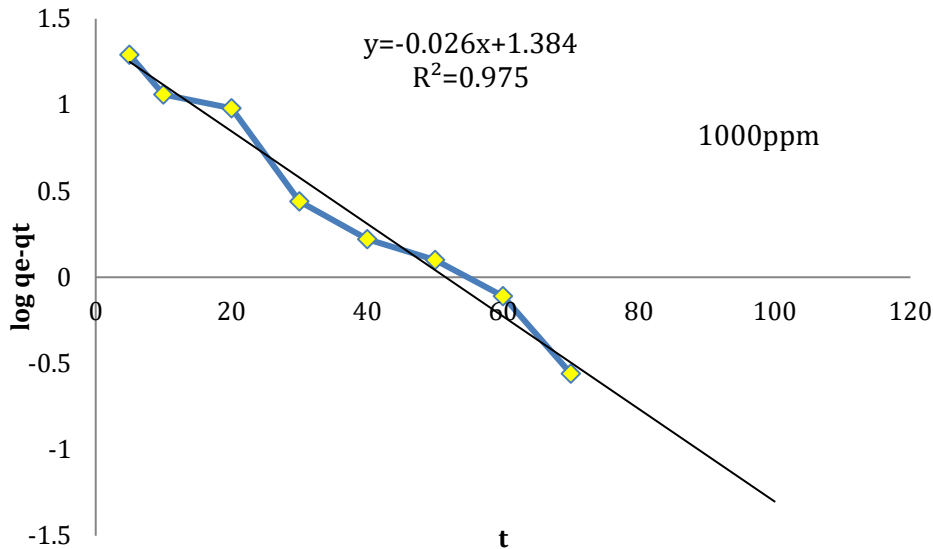


Figure IV. 14– modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  1000ppm par RD à température ambiante (25° C)

### I. 5. 2. MODELE DE LA CINETIQUE DU PSEUDO DEUXIEME ORDRE

Le modèle du pseudo-second ordre de Ho [31] est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption. Il s'exprime selon l'équation suivante:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 \cdot (Q_e - Q_t)^2 \quad (27)$$

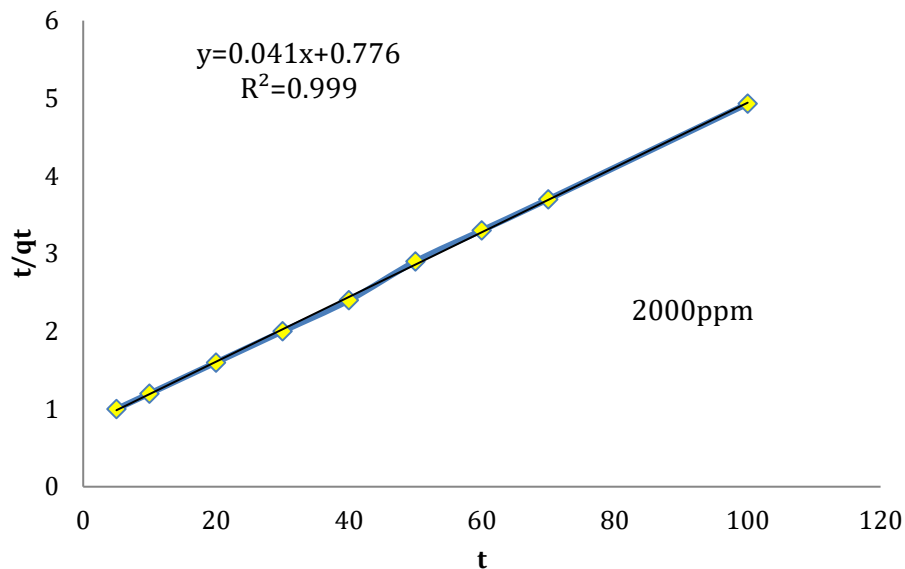
Où  $k_2$ , est la constante de vitesse de pseudo second ordre ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). L'intégration de l'équation (36) donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e^2} t \quad (28)$$

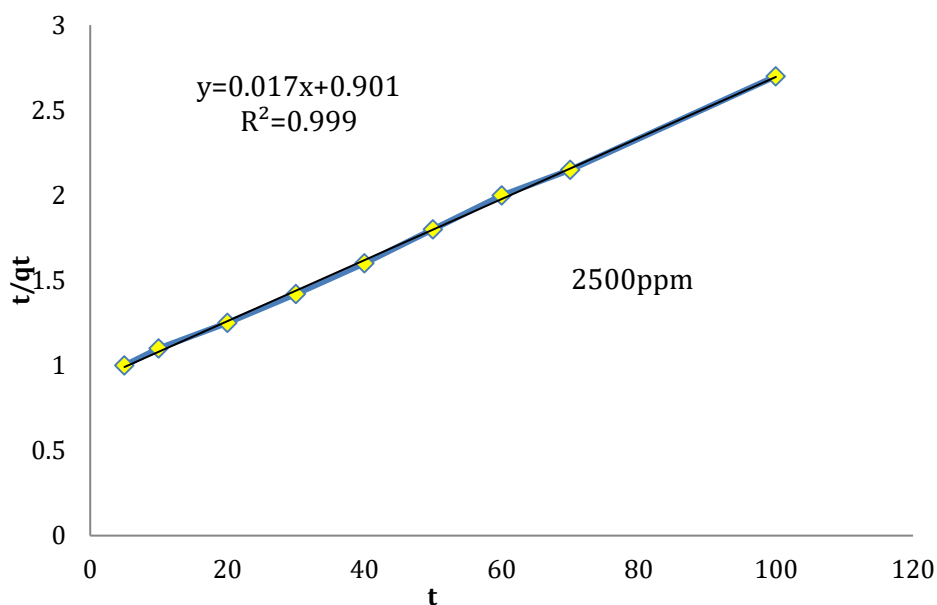
Le tracé de la courbe  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ , nous permet de conclure les différentes valeurs des constantes  $k_2$  et  $Q_e$ .

La conformité entre les données expérimentales et les valeurs du modèle est certifiée par une parfaite valeur du coefficient de corrélation  $R^2$ . Cela indique que le modèle décrit avec succès les cinétiques d'adsorption.

Les données cinétiques obtenues par le processus d'adsorption ont été testées par les deux modèles discutés ci-dessus. Le tableau IV.7 rassemble les différentes valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation obtenus à l'aide de la régression non linéaire, étudiées par les deux modèles cités ci-haut.



**Figure IV. 14– modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  1000ppm par RD à température ambiante (25° C)**



**Figure IV. 15– modèle de la cinétique du pseudo-second ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  2500ppm par RD à température ambiante (25° C)**

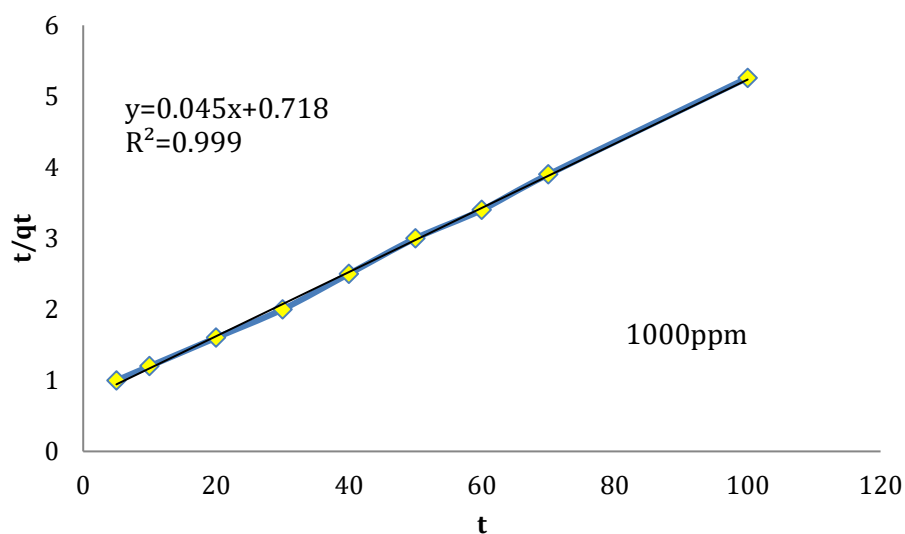


Figure IV. 16– modèle de la cinétique du pseudo-second ordre (24h) pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  1000ppm par RD à température ambiante (25° C)

Tableau IV.5- Paramètres du pseudo 1<sup>er</sup> et pseudo 2<sup>ème</sup> ordre et les quantités adsorbées expérimentale à l'équilibre ( $Q_{e\text{ Exp}}$ ) et celles calculées ( $Q_{e\text{ Cal}}$ ) pour les différentes concentrations du Pb(II)

Adsorbant	[Pb <sup>2+</sup> ] (ppm)	Modèle de pseudo 1 <sup>er</sup> ordre				Modèle de pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
		$Q_{e\text{ (Exp)}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_{e\text{ (Cal)}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_{e\text{ (Cal)}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
RD	2500	32.97	0.043	31.85	0.988	0.0023	34.07	0.999
	2000	32.97	0.092	30.58	0.973	0.0020	33.12	0.999
	1000	20.27	0.046	18.24	0.975	0.0020	25.35	0.999

La validité des équations de Lagergren (Eq. 25) et Ho (Eq. 27), ont été testées par le tracé des graphiques, respectivement,  $\log(Q_e - Q_t)$  et  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  (courbes non représentées). Dans ce cas de figure, les valeurs théoriques  $Q_{e\text{ (Cal)}}$  s'accordent parfaitement avec les valeurs expérimentales  $Q_{e\text{ (Exp)}}$  et les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour le pseudo second ordre montrent inéluctablement que l'adsorption du Pb(II) sur RD obéit à ce modèle.

Cependant, il est fort intéressant de penser que le système de sorption n'est pas une réaction de pseudo premier ordre, et que, l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du plomb compte tenu des valeurs de  $R^2$ .

Pour comparer la validité de chaque modèle, un écart type normalisé  $\Delta Q(\%)$  a été calculé selon l'équation suivante :

$$\Delta Q(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\sum[(Q_t(\text{Exp}) - Q_e(\text{Cal}))/Q_t(\text{Exp})]^2}{N-1}} \quad (29)$$

Où  $Q_t(\text{Exp})$  et  $Q_e(\text{Cal})$  sont respectivement les quantités expérimentales et calculées du Pb (II) adsorbées sur RD à l'instant t. N est le nombre de mesures effectuées.

Les valeurs des paramètres et des coefficients de corrélation obtenus à l'aide de la régression non linéaire sont énumérées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6 - Paramètres des deux modèles cinétiques pour l'adsorption du Pb(II) sur RD**

Adsorbant	[Pb <sup>2+</sup> ] (ppm)	Modèle de pseudo 1 <sup>er</sup> ordre		Modèle de pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	
		$\Delta Q(\%)$	$R^2$	$\Delta Q(\%)$	$R^2$
		RD	2500	5.31	0.988
2000	8.12		0.973	2.03	0.999
1000	20.45		0.975	2.45	0.999

Comme constatée, l'analyse comparative des valeurs de  $\Delta Q(\%)$  pour le modèle du pseudo second ordre (1,81) sont les plus faibles par rapport au modèle du pseudo premier ordre (20,45). Par conséquent, le modèle du pseudo second ordre pourrait être utilisé pour la prédiction de la cinétique d'adsorption du Pb (II) sur notre matrice RD.

## II. ADSORPTION DU Pb(II) PAR MD

La même démarche scientifique précédente a été suivie pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. A rappeler que des solutions de 1000, 2000 et 2500 ppm Pb(II) sont mises en contact avec une quantité de 0.5 g/l de diatomite activée acide

par une solution d'acide sulfurique (MD). Le pH de la suspension a été ajusté à la valeur 4 par ajout de  $\text{HNO}_3$  (0,5M).

Après réaction, le plomb restant en équilibre est analysé par ICP. Nous rapportons les résultats de cette étude sur la figure (IV.19). Elle met en exergue une légère variation par rapport à RD, soit 32.97 mg/g pour RD et 36.8 mg/g pour MD.

Les courbes indiquent que l'état d'équilibre a été atteint au bout de 60 minutes, soit 01 heure de contact entre adsorbant et adsorbé. Là aussi, nous avons constaté que

Cette activation permet l'augmentation de la surface spécifique et l'abaissement de la capacité d'échange cationique et la génération des sites actifs d'adsorption [33.34].

## II. 1. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption ne semble pas influencée par les concentrations du composé adsorbé.

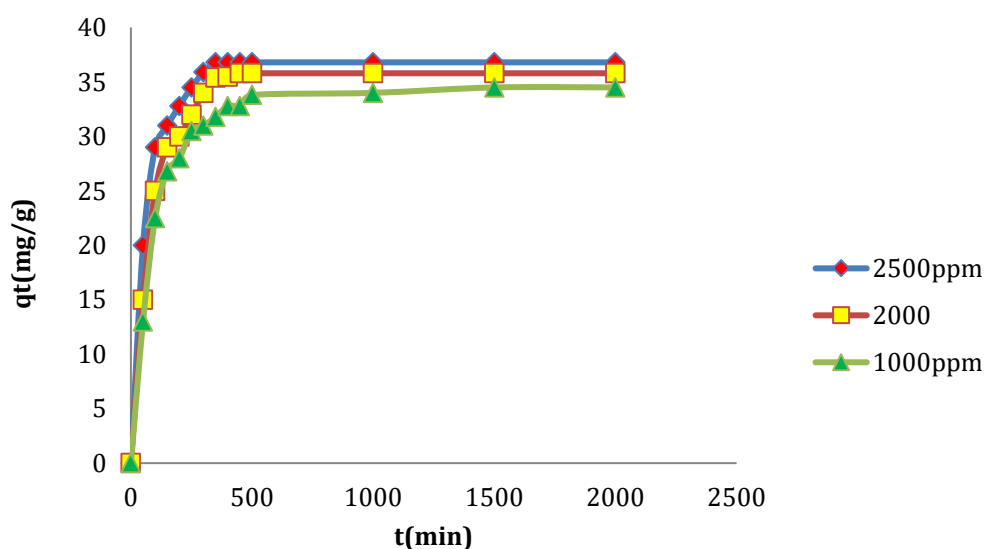


Figure IV. 17 - Cinétique d'adsorption du Pb(II) par MD à différentes concentrations

## II. 2. ISOTHERME D'ADSORPTION

L'état d'équilibre étant atteint après 1 heure, mais nous avons jugé utile de prolonger le temps de contact adsorbant-adsorbant jusqu'à 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases. Il s'agit ici d'introduire des quantités croissantes de cation métallique (de 1 à 2500 ppm) à température ambiante (25° C) et à pH compris entre 4 et 5.

Les courbes représentant la quantité de métal adsorbée en fonction de la concentration en métal à l'équilibre permet de déterminer la capacité maximale de sorption du solide si un palier de saturation est obtenu.

Ces isothermes de sorption sont affinées à l'aide des modèles de type Langmuir et de type Freundlich, qui permettent de décrire les phénomènes de sorption de solutés sur une surface.

Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles décrites ci-haut et les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes  $Q_e = f(C_e)$ . Les différents résultats obtenus sont tracés (ci-après) sous forme de courbes (figure IV.35).

Les courbes des isothermes d'adsorption du Pb (II) pour 1 heure et vingt quatre heures sont du type I, Après une heure (01h) d'adsorption, nous remarquons une allure classique de l'isotherme. En revanche celle de 45 min La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement, mais l'équilibre n'a pas encore été atteint.

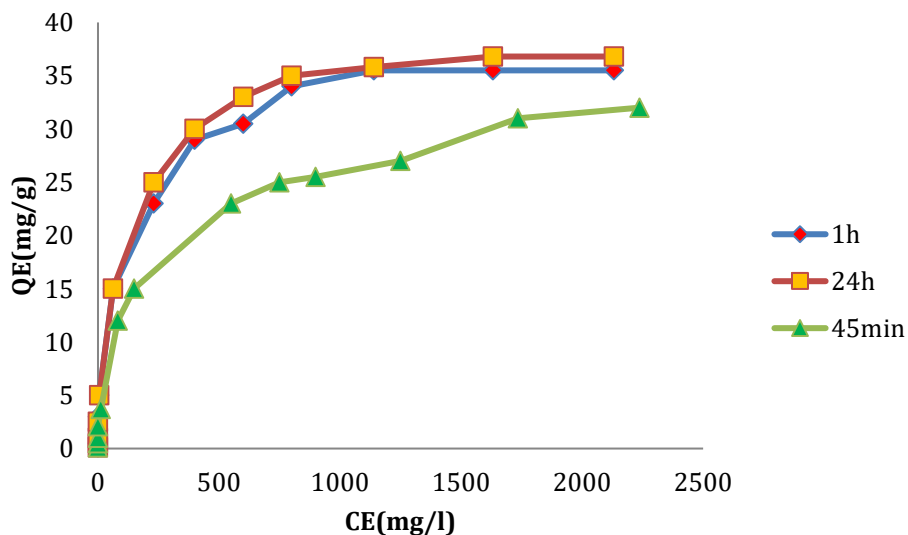


Figure IV. 18 – Isothermes d'adsorption du Pb par MD (45,1H et 24H)

Au-delà de 1 heure, ces courbes montrent que la quantité du plomb adsorbée, à l'équilibre, est d'autant plus importante que la quantité de l'adsorbat est faible, soit 36.8 mg/g. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande (masse de l'adsorbant fixée à 0,5 mg), ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du Pb (II). En d'autre terme, l'adsorption est totale pour les faibles concentrations en ion métallifère. Au-delà, la teneur résiduelle en plomb reste pratiquement stable.

L'activation acide a permis l'augmentation de la surface spécifique de RD (32,97 m<sup>2</sup>/g) à (36,906 m<sup>2</sup>/g) pour MD.

L'augmentation du pouvoir de rétention des ions métalliques (Pb) présents dans les solutions aqueuses par le support adsorbant MD, montre que la purification de ces eaux reste un phénomène d'adsorption. Nous avons regroupé dans le tableau IV.14 les diverses quantités adsorbées par nos différents solides.

	<b>Diatomite Brute RD</b>	<b>Diatomite Activée MD</b>
<b>Quantités adsorbées (mg/g)</b>	32.97	36.8

**Tableau IV.7 - Quantités adsorbées en mg/g du Pb(II) par RD et MD**

### II. 3. MODELISATION DES ISOTHERMES

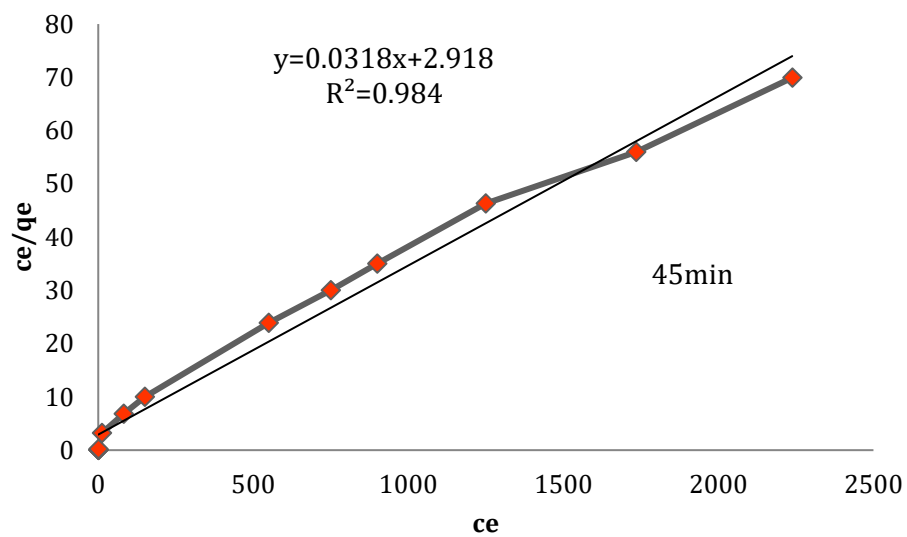
Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées. Les représentations graphiques de la modélisation de Langmuir et Freundlich sont présentées sur les figures IV. 19 et 20.

L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat est étudiée parallèlement à l'équation de Freundlich qui permet souvent une

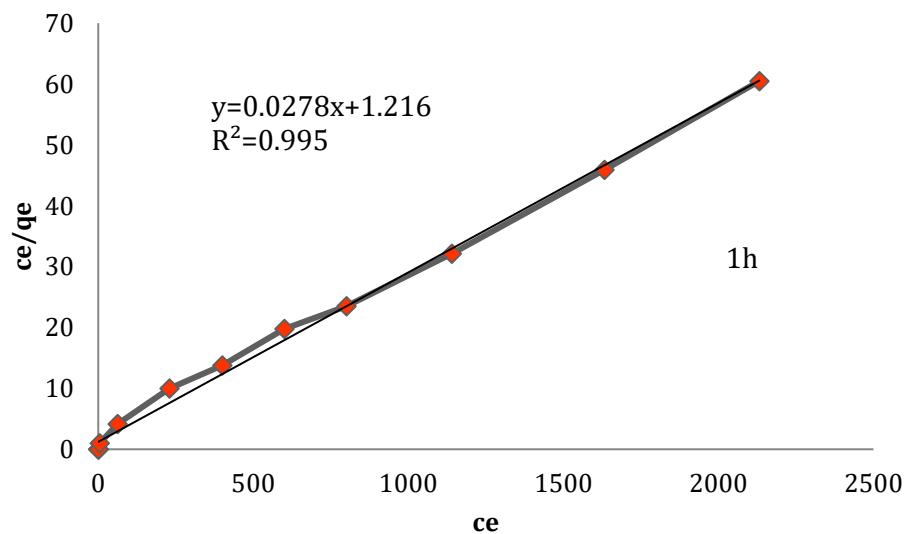


représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

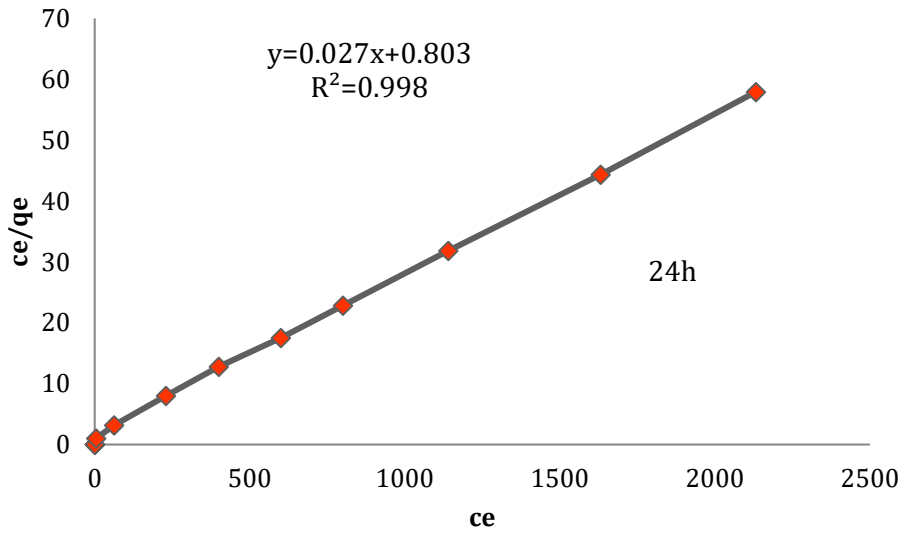
La modélisation suivant Langmuir montre des valeurs qui coïncident avec nos valeurs expérimentales, contrairement au modèle de Freundlich (Tableau IV.15). Le coefficient d'affinité du plomb ( $K_L$ ) est de l'ordre de 0,034 après 1 heure d'adsorption. Selon le modèle de Langmuir, l'adsorption du Pb sur Les diatomites se ferait sous forme d'une monocouche de plomb à la surface de la diatomite, avec un nombre infini, identique et indépendant de sites d'adsorption [35].



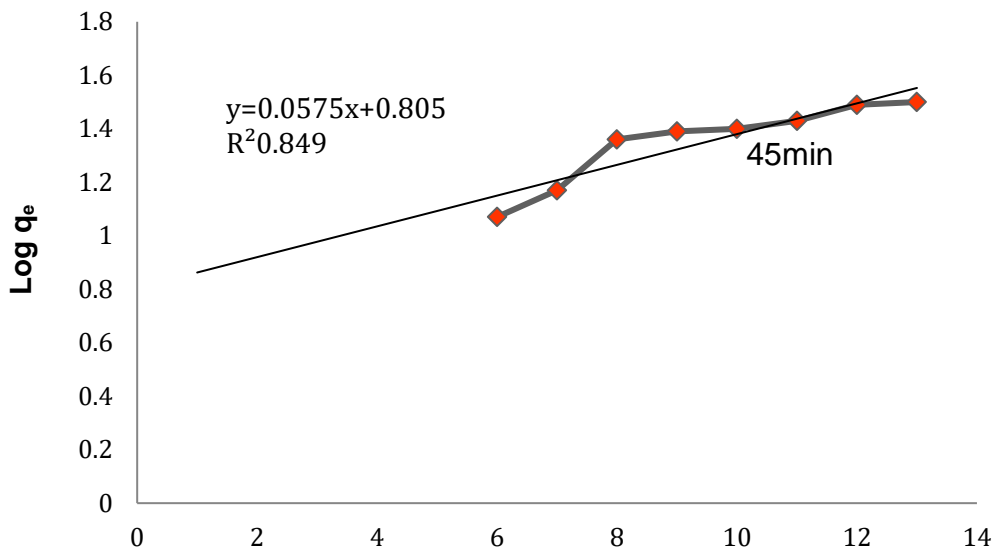
**Figures IV. 19 - Linéarisations de l'équation Langmuir pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD 45min**



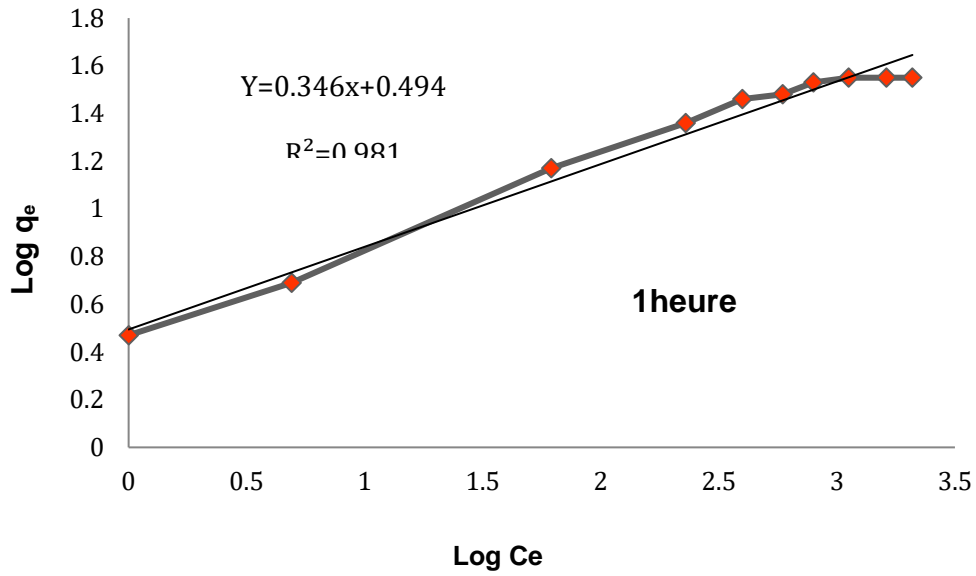
**Figures IV. 20 - Linéarisations de l'équation Langmuir pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD 1h**



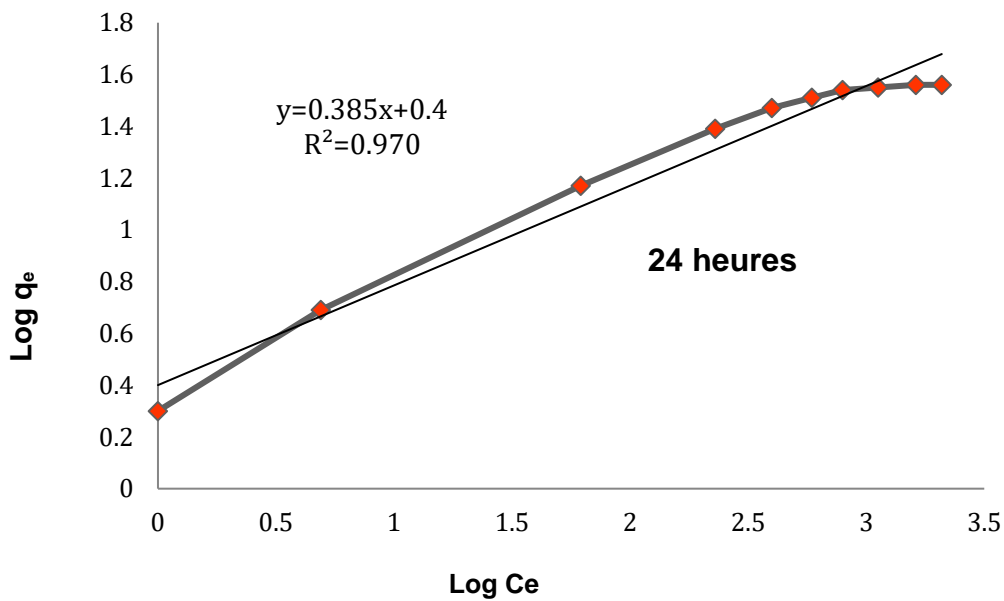
**Figures IV. 21 - Linéarisations de l'équation Langmuir pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD 24h**



**Figures IV. 22 - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD à 45min**



Figures IV. 23 - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD à 1h



Figures IV. 24 - Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par MD à 24h

**Tableau IV.8- Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  contenus dans des solutions aqueuses synthétiques sur MD**

Adsorbants		Langmuir			Freundlich			
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R^2$	1/n	n	$K_F$	$R^2$
MD	45min	31.44	0.091	0.984	0,169	5,892	2.24	0.849
	1H	35.97	0.034	0.995	0,176	5,681	1.64	0.981
	24H	37.03	0.021	0.998	0,211	4,725	1.50	0.970

Les meilleures régressions sont toujours obtenues avec la linéarisation de Langmuir. En effet les coefficients de corrélation  $R^2$  trouvés sont tous proches de 0,99 contrairement à celui de Freundlich avec lequel certains cas ne concordent pas (0,84).

La modélisation des résultats expérimentaux nous a donnée la quantité maximale adsorbée  $q_m$ , calculée selon le modèle de Langmuir est de l'ordre de 37.03 mg. g<sup>-1</sup> proche de la valeur expérimentale (36.8 mg Pb/g).

### III. MODELS CINETIQUES

Les résultats ont été calculés en utilisant les modèles du pseudo premier et pseudo second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du plomb sur la diatomite modifiée MD étudiée pour le pseudo premier et pseudo second ordre sont déterminées graphiquement (les graphes ne sont représentés).

Nous avons calculé les constantes de vitesse pour les deux modèles à partir des tracés des graphiques, respectivement,  $\log(Q_e - Q_t)$  et  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ .

**Tableau VI.9 - Paramètres du pseudo 1<sup>er</sup> et pseudo 2<sup>ème</sup> ordre et les quantités adsorbées expérimentale l'équilibre ( $Q_{e\text{ Exp}}$ ) et celles calculées ( $Q_{e\text{ Cal}}$ ) pour les différentes concentrations du Pb(II)**

Adsorbant	$[Pb^{2+}]$ (ppm)	Modèle de pseudo 1 <sup>er</sup> ordre				Modèle de pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre		
		$Q_e$ (Exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (Cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (Cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
MD	2500	36.8	0.043	31.85	0.998	0.0023	34.07	0.999
	2000	36.8	0.092	30.58	0.994	0.0020	33.12	0.999
	1000	30.22	0.046	18.24	0.985	0.0020	25.35	0.999

D'a

d'après les résultats obtenus dans le tableau V.5, Nous constatons une bonne conformité des données expérimentales avec le modèle pseudo-second-ordre. La bonne adéquation ( $R^2 = 0,99$ ) des données expérimentales pour les ions  $Pb^{2+}$  indique une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

## VI. INFLUENCE DU PH SUR L'ADSORPTION

Pour mieux comprendre l'étude d'adsorption du plomb (II) sur nos matrices solides RD et MD il est nécessaire d'étudier l'effet du pH sur notre adsorbant, c'est un paramètre important de contrôle dans le processus d'adsorption [36.37]. A rappeler, que l'effet de la variation du pH (de 2.0 à 12.0) sur des diatomites, n'entraîne aucune dissolution (dans le cas des matériaux alumino-silicatés, par la libération des ions Si et Al en solution) [38].

L'examen de l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du  $Pb^{2+}$ , indique clairement, et d'une manière générale, que le pH joue un rôle important dans l'étude de la cinétique d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été effectués en faisant varier le pH de la suspension des matériaux dans l'eau distillée entre 2 et 12 Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium 0,1 M (Prolabo) ou de l'acide nitrique 0,1 M (Prolabo) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études, que l'adsorption des ions métallifères est défavorisée [39.40.41]. Dans cette étude, nous nous limitons à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide et proportionnellement neutre comme indiqué ci-haut. Les quantités des ions  $Pb^{2+}$  sont déterminées par spectrométrie d'émission atomique à plasma (ICP-AES). D'autre part, le pH peut avoir une influence substantielle sur la charge de la surface de nos solides. Le pH pour lequel la charge de surface est nulle s'appelle Point de Charge Zéro ( $pH_{pzc}$ ).

Les points de charges nulles ( $pH_{pzc}$ ) des diatomites testées (RD et MD) sont respectivement 6.2 et 5.9 .Pour des valeurs de pH supérieures à  $pH_{pzc}$ , la surface des

particules de la diatomite se charge négativement. Et pour des valeurs de pH inférieures, elle se charge positivement. Selon Behra et *al.* [42], les interactions absorbant-adsorbat pour les cations de plomb avec nos deux supports adsorbants RD et MD chargés positivement deviennent progressivement négatives pour des valeurs de pH plus grandes que 6.2 et 5.9

Le tableau cité par Behra et *al.*, 1999, donne les valeurs de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de quelques solides adsorbants et montre qu'il existe une très grande variabilité de ces valeurs de pH. Lorsque le pH est inférieur à la valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , les surfaces sont chargées positivement et peuvent libérer les cations comme le  $\text{Pb}^{2+}$ .

Lorsque le pH est supérieur à la valeur de  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , les surfaces sont chargées négativement et peuvent fixer des cations comme le  $\text{Pb}^{2+}$ .

La figure IV.42 présente la distribution des espèces de Pb (II) en solution aqueuse en fonction du pH à 298K. Comme nous le constatons, à  $\text{pH} < 6$ , l'ion  $\text{Pb}^{2+}$  est l'espèce la plus prédominante, et les ions métalliques chargés positivement sont attirés à la surface complexe de diatomite par les forces de coulomb.

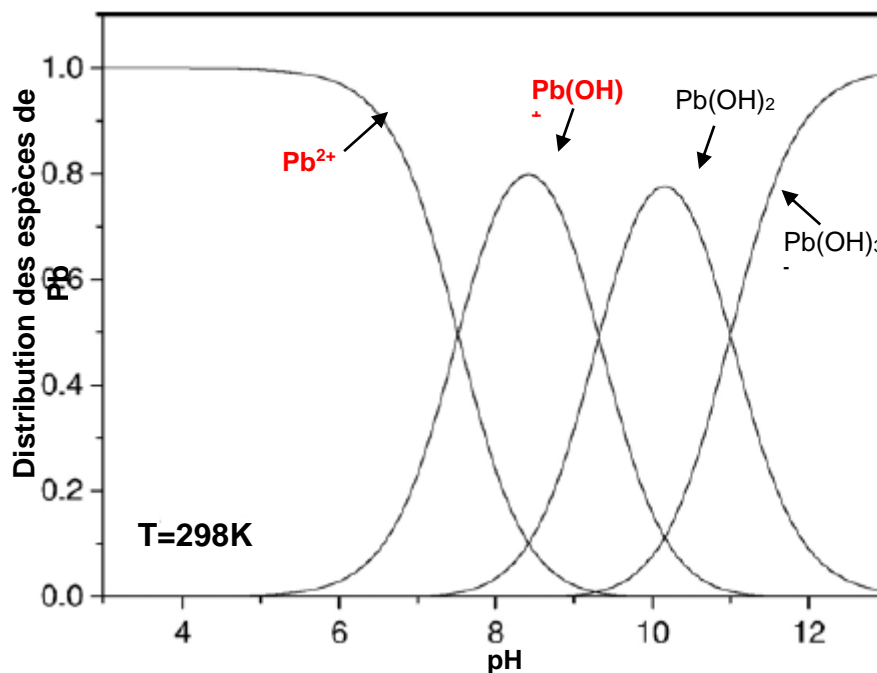
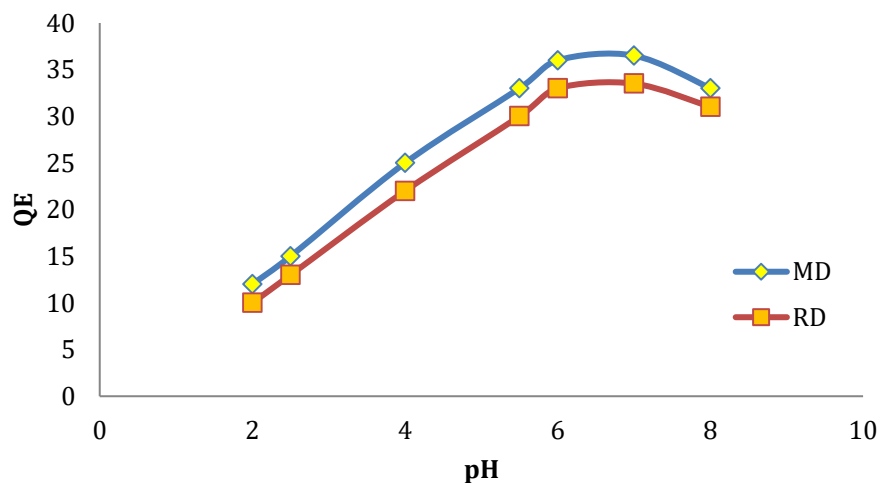


Figure IV. 25– Distribution des espèces de Pb (II) en fonction du pH basées sur les constantes d'équilibre [43]

Le pH des solutions est convenablement choisi, d'une part pour éviter la précipitation des ions  $Pb^{2+}$  sous forme d'hydroxyde  $Pb(OH)_2$  et d'autre part, pour avoir un milieu comparable aux effluents industriels généralement acides. La variation du pH lors de l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  par les diatomites est illustrée par la figure IV.26. Elle montre que les capacités d'adsorption sont faibles pour RD et plus importante pour MD.

Lorsque le pH augmente, la compétition avec les protons décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se déprotoner et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu.



**Figure IV. 26 – Influence du PH sur l'adsorption du Pb (II) par la diatomite RD ET MD**

À faible pH, le nombre de sites d'adsorption chargés positivement augmente et le nombre de site chargé négativement diminue. Les ions  $H^+$  sont en compétition avec les cations métalliques  $Pb^{2+}$  pour les sites d'échanges à bas pH [44.45.46] .Les cations hydroxylés ( $PbOH^+$ ), formés par hydrolyse, ont des liaisons plus fortes que les cations métalliques libres ( $Pb^{2+}$ ).Ce sont les  $H^+$  qui sont préférentiellement fixés. En condition acide, le métal reste sous forme de cation libre et le pourcentage d'adsorption par un colloïde est faible.

À  $pH = 6$  diverses espèces sont nettement présentes en solution, dues à l'hydrolyse du Pb (II) en solution aqueuse. Il s'agit du  $Pb(OH)^+$  et  $Pb^{2+}$ , comme le suggère Xu D. et

al [43]. Ces espèces peuvent être obtenues à partir des constantes des réactions d'hydrolyse du Plomb .

A pH élevé (7,0–8,0), il y aurait accroissement du nombre de sites actifs, et de la concentration de cations métalliques hydroxylés, et par conséquent, le pourcentage de cations métalliques lié aux matrices adsorbantes augmente brutalement. L'absorption des métaux dépend de ces sites ainsi que du comportement des ions métalliques dans la solution.

En ce référant au diagramme potentiel - pH du plomb [15], le plomb s'adsorbe sous la forme monovalente  $\text{Pb(OH)}^+$  et sous sa forme bivalente  $\text{Pb}^{2+}$ . Ceci a permis d'expliquer les quantités élevées de plomb adsorbées. Si le pH augmente d'avantage, il y a formation d'hydroxydes non chargés ( $\text{Pb(OH)}_2$ ) puis d'anions métalliques ( $\text{Pb(OH)}_3^-$ ). Le pourcentage d'adsorption diminue suite à la répulsion entre anions et surface négative.

**Tableau IV.10- Constantes d'équilibre (log K) des réactions d'hydrolyse du Pb (II) [47]**

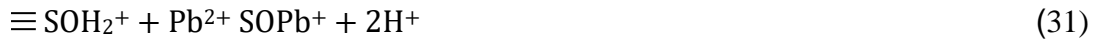
Equations	Log K (T = 298 K)
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}^+ + \text{H}^+$	6,48
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_2 + 2\text{H}^+$	11,16
$\text{Pb}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Pb(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$	14,16

Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à un pH égal à 6 Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur une diatomite turque [7] et avec ceux obtenus sur des adsorbants à base de résidu de café et la paille d'orge [49.50].

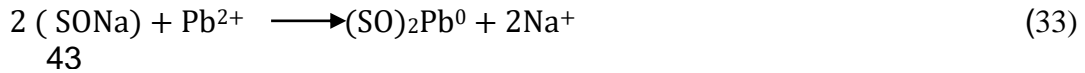
L'adsorption du Pb (II) peut également être attribuée aux réactions d'échange ionique entre les groupes fonctionnels de la surface et le Pb (II) comme suit :



- *L'échange avec des protons :*

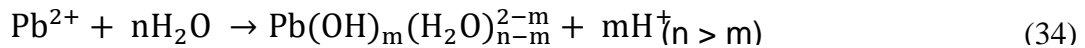


- *L'échange avec l'ion Na<sup>+</sup> :*



43

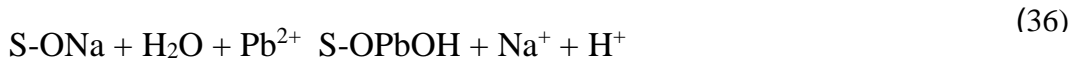
- *L'hydrolyse du Pb (II) en solution :*



Pour  $n > m$ , l'échange avec des espèces hydrolysées devient :



- *L'hydrolyse et l'échange des ions hydratés simultanément:*



La grande affinité entre le Pb (II) et notre matrice solide à faible pH, peut être expliquée par la fixation de l'ion métallique à la surface des groupes hydroxyles par protonation/déprotonation de ces derniers :



## VII. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ADSORPTION

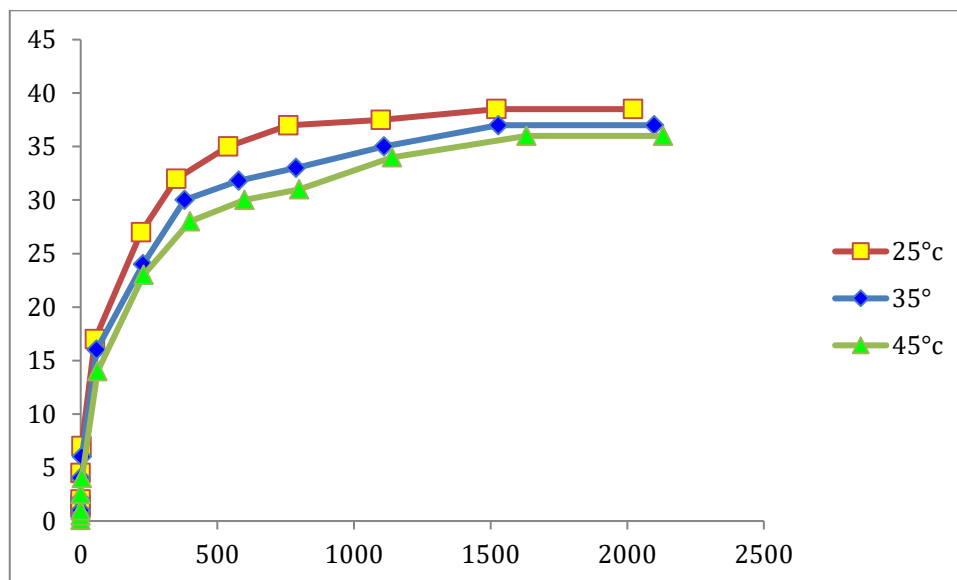
La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution, et d'autre part, elle fournit de l'énergie pour les particules

ioniques qui leur permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec les supports jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle la température devient inefficace (état de saturation). Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [51].

L'influence de la température a été étudiée uniquement avec la diatomite activée acide (MD), car c'est avec ce matériau que nous avons obtenue une capacité d'adsorption moyennement considérable.

L'approche opératoire de cet essai consiste à mettre 0.5 g de diatomite activée avec des solutions de  $Pb(NO_3)_2$  (50 ml) à différentes concentrations sous agitation pendant 24 heures à des températures de 25°C, 35°C et 45°C dans un procédé de bain thermostaté. La fluctuation de la température dans le bain est de  $\pm 0,5^\circ C$ .

L'étude de l'influence de ce paramètre, nous a permis de tracer les courbes présentées ci-dessous (figure IV.27). Une nette amélioration de la capacité d'adsorption à l'équilibre est enregistrée au fur et à mesure que la température augmente. En effet, en augmentant la température de la réaction de 25°C à 45°C, la quantité de plomb adsorbée à l'équilibre augmente de 36.8 à 38.5 mg/g. Conclusions rapportées par différents auteurs



**Figure IV. 27 – Influence de la température sur l'adsorption du Pb (II) par la diatomite acidifiée MD**

Les courbes ci-dessus, comprennent trois domaines d'évolution de la capacité d'adsorption :

- Dans la première courbe, la température pour laquelle l'adsorption a eu lieu était de 25°C, la capacité d'adsorption du matériau est de 36.5mg/g.
- Dans la seconde courbe, une légère augmentation de la capacité d'adsorption est remarquée, soit 37.5 mg/g, lorsque la température atteint 35°C.
- Dans la troisième courbe, on assiste à une roissance remarquable de la capacité d'adsorption quand la température atteint 45°C. elle est estimée à 38.5 mg/g.

Donc on peut déduire que lorsque la température augmente, la réaction Pb(II)/diatomite MD devient de plus en plus facile, et par conséquent, la sorption du plomb par MD semble être un phénomène endothermique. Cela, pourrait être confirmé par le calcul du paramètre thermodynamique lié au processus d'adsorption ( $\Delta H$ ).

### CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Un système thermodynamique évolue toujours vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que  $\Delta G^0$  soit négatif.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{\text{ads}} - T \cdot \Delta S^0_{\text{ads}} \quad (39)$$

- $\Delta H^0$  (kJ. mol<sup>-1</sup>) : variation d'enthalpie,
- $\Delta S^0$  (J. mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) : variation d'entropie.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [52] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ). La mesure de  $\Delta H^0$

la chaleur d'adsorption  $\Delta H^0$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation 40.

La relation thermodynamique  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$  associée à la relation de Vant'Hoff  $\Delta G^0 = - RT \ln K$  [55], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [53.54] :

$$\ln K = \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (40)$$

Avec:

**K**: rapport de distribution pour l'adsorption  $K_d = C_{ads}/C_e$ ,

- $C_{ads}$  : concentrations du plomb adsorbées ( $mg.g^{-1}$ ),
- $C_e$  : concentrations résiduelles du plomb en solution ( $mg.ml^{-1}$ ),
- $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$  : entropie et enthalpie d'adsorption,
- $\Delta G^0$  : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption,
- $R$  : constante des gaz parfaits =  $8.31447 J. mol^{-1}. K^{-1}$ ,
- $T$  : température absolue de l'isotherme (K).

Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (figure IV.28 - représentation graphique uniquement de MD). Les résultats des paramètres thermodynamiques des diatomites MD sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.11. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du plomb sur la diatomite MD**

Adsorbant	T (K)	$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>MD</b>	298	-28.74	40.37	0.34
	308	-33.54		
	318	-38.34		

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques indique que le processus d'adsorption du Pb (II) sur l'adsorbant **MD**, se fait avec spontanéité et faisabilité (réactions spontanées et favorables  $\Delta G^0 < 0$ ). La valeur positive de  $\Delta H^0$  suggère que le processus d'adsorption semble être endothermique.

La variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas, on remarque que les valeurs de l'entropie d'activation sont faibles, ce qui signifie que les cations du plomb à l'interface solide-liquide sont moins organisés que ceux de la phase liquide. Cela signifie qu'avant que l'adsorption se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus ordonné.

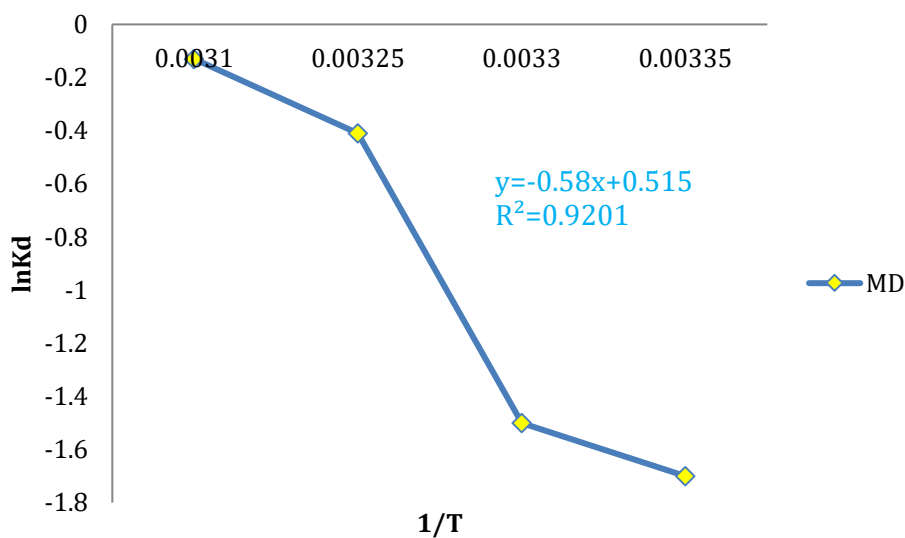


Figure IV. 28– Courbe de Log  $K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du plomb par la Diatomite activée MD

Nous avons distingué également que,  $\Delta G^0$  diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile. En effet, pour les faibles températures, le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les températures supérieures à 25°C, un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une très grande capacité d'adsorption.

En général, les sorptions de nature physique ou chimiques peuvent être classées suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. La chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption qui est inférieure à 40 kJ/mol [56.57.58].

Numériquement, il apparaît que l'adsorption du plomb sur MD est en présence d'une chimisorption (40.37 kJ/mol). Ceci pourrait être confirmé par la cinétique de

pseudo second ordre, obtenue par les deux modèles cinétiques (déjà discutés plus haut), qui est basée sur une capacité d'adsorption qui prévoit plutôt la validité de la chimisorption contrôlant ainsi la cinétique [59].

Autre constatation, il s'agit des valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  qui symbolisent un signe positif contrairement aux valeurs de  $\Delta G^0$  qui sont négatives pour l'adsorption du plomb sur MD..

### Références Bibliographiques

- [1]. Romero-Gonzalez, M.E., Williams, C.J., Gardiner, P.H.E. 2001. Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginate Seaweed Waste. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3025–3030.
- [2]. Crist, R.H., Martin, R.J., Crist, D.R. 1999. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2252– 2256.
- [3]. Garcia-Miragaya J., Page A. L. 1977. Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of American Journal*, 41, 718-721.
- [4]. Auboiroux M. 1998. Affinité de différents cations métalliques ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. Thèse Université d'Orléans. France.
- [5]. Elprince A. M., Vanselow A. P., Sposito G. 1980. Heterovalent, ternary cation exchange equilibria :  $\text{NH}_4^+$  - $\text{Ba}^{2+}$  - $\text{Li}^{3+}$  exchange on montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 44, 964-969.
- [6]. Siantar D. P., Fripiat J. J. 1995. Lead retention and complexation in a magnesium smectite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 169, 400-407.
- [7]. B.Melayib,S.Tulun.use of diatomite for the removal of lead ions from water .biotechnology and biotechnological Equipement.10.1080(2015)
- [8]. Machida M., Kikuchi Y., Aikawa M., Tatsumoto H. 2004. Kinetics of adsorption and desorption of Pb (II) in aqueous solution on activated carbon by two-site adsorption model. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 240 (2004) 179–186.

- [9]. Wakil AM, Abou El-Maaty WM\* and Awed FS . Removal of Lead from Aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*. 10.4172/2155-9872.1000187
- [10]. C.H.Giles, Smith, J. *Colloid interf.Sci.*47 (1974)755-756
- [11]. Cappuyns V. and Swennen, R. 2008. The application of pH stat leaching tests to assess the pH dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials*. vol. 158, n° 1, 185-195.
- [12]. Chaturvedi, Pranav Kumar, Chandra Shekhar Seth et Virendra Misra. 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*. vol. 64 (7), 1109-1114.
- [13]. Ho, Y. S. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. vol. 136 (3), 681-689
- [14]. Chaturvedi, Pranav Kumar, Chandra Shekhar Seth et Virendra Misra. 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite). *Chemosphere*. vol. 64 (7), 1109-1114.
- [15]. Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K. 2008. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science* 41, 37 – 46.
- [16]. Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K. G. 2008. Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium». *Journal of Environmental Management*. Vol. 87 (1), 46-58.
- [17]. Montinaro, S., Concas, A., Pisu, M. et Cao, G. 2008. Immobilization of heavy metals III contaminated soils through ball milling with and without additives. *Chemical Engineering Journal*. vol. 142 (3), 271-284.
- [18]. Salman.T, Temel.F.A , Turan.N.G , Ardali.Y. Adsorption lead ions onto diatomite from aqueous solution *Global Nest Journal* Vol18N°1-PP1.10
- [19]. M.Amini, H.Younesi, N.Bahramifar, A.A, Z.Lorestani, F.Ghorbani, A.Daneshi, M.Sharifzadeh. Application of response surface methodology for optimization of lead biosorption in an aqueous solution. *J.of.Hazard.Mater*154 (2008) 694-602
- [20]. Businelli M. Casciari C. Businelli D. et Ggliotti G. 2003. Mechanisms of Pb (II) sorption and desorption at some clays and goethite-water interfaces. *EDP Sciences*, vol. 23 (3), 219-225.

- [21]. Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L., McCarthy J. F. 1995. Adsorption-desorption of different organic matter fractions on iron-oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59:219-229.
- [22]. Faur-Brasquet C, Kadirevelu K, Le Cloirec P. 2002. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths adsorption completion with organic matter. *Carbón*, 40: 2387- 2392.
- [23]. Houada.B,Mohamed,I. Removal of lead ions from aqueous solution using diatomite nanoparticles .*J.of .Des.and.Water treatment* 10-1080-(2015)
- [24]. Y.Aldegs,M.A.M,Khraisheh,M.F,Tutunji.sorption of lead ions on to diatomite and manganese oxides modified diatomite .*Water.Res.*35-(2001) 3724-3728.
- [25]. Shu H. T., Li D., Scala A. A. and Yi Y.M. 1997, Adsorption of small organic pollutants from aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, *Separ. Purif. Technol.* 11, 27-36.
- [26]. Bereket G. Aroguz A. Z. et Özel M. Z. 1997. Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II), and Zn (II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Colloid and Interface Science* 187, 338–343.
- [27]. Hasnaïn Isa M., Lee Siewlang, Farida A. H. Assari, Hamidi A., N. Azam Ramli, Jaya Paul. 2007. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm qsh. *Dyes and pigments*. Vol. 74 (2), 446-453.
- [28]. Mckay, G., Blair, H.S., Gardener, J.R., 1982. Adsorption of dyes on chitin I. Equilibrium studies. *J. Appl. Polym. Sci.* 27, 3043–3057.
- [29]. Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa, Jaime Romero-Gonzalez, Maria DuarteGardea, Jorge L. Gardea-Torresdey. 2007. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39, 488–492.
- [30]. Hamdaoui O., Naffrechoux E. 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters. *Journal of Hazardous Materials* 147, 381–394.
- [31]. Lagergren S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (4), 1.
- [32]. Ho, Y.S. 1995. Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- [33]. Srasra E. 1987. Caractérisation minéralogique, propriétés physico-chimiques et application de l'argile du gisement Haïdoudi. 171p. Thèse de doctorat Université de Tunis.



- [34]. Srasra, E., Bergaya, F., Van Damme, H., Arguib, N.K., 1989. Surface properties of an activated bentonite. Decolorization of rape-seed oil. *Appl. Clay Sci.* 4.411-421.
- [35]. Langmuir, I., 1919. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.
- [36]. Yong, R.N. and Phadungchewit, Y. 1993. pH influence on selectivity and retention of heavy metals in some clay soils. *Canadian Geotechnical Journal*. Vol. 30 (5), 821-833.
- [37]. Echeverría J. C, Zarranz I., Estella J., Garrido J.J. 2005. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science*, Volume 30 (2), 103-115
- [38]. Talidi A. 2006. Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat. Université de Mohamed V, Rabat..
- [39]. Bradbury, M.H., Baeyens, B., 2002. Sorption of Eu on Na and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 2325-2334
- [40]. Um, W., Papelis, C, 2003. Sorption mechanisms of Sr and Pb on zeolitized tuffs from the Nevada test site as a function of pH and ionic strength. *American Mineralogist*. 88, 2028–2039.
- [41]. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanin, C., Mentasti, E., 2003. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite: effect of pH and organic substances. *Water Res.* 37, 1619–1627.
- [42]. Behra, Ph., Douch, J., Binde, F. 1999. Sorption mechanisms at the solid-water interface. In: J. Berthelin, P.M. Huang, J. M. Bollag, F. Andreux (Eds.): *Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments*. Kluwer Academic/Plenum Pub., Dordrecht, 1-14.
- [43]. Xu D., Tan X.L., Chen C.L., Wang X.K. 2008. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science* 41, 37 – 46.

- [44]. Brigatti M.F., Lugli C. et Poppi L. 2000. Kinetics of heavy metal removal and recovery in sepiolite. *Applied clay Science*, vol. 16, pp. 45-57. [50]. Calvet R. 2003. *Le sol propriétés et fonction-Tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces*, Edition France Agricole.
- [45]. Yong R N et Sheremata T. W. 1991. Effect of chloride ions on adsorption of Cadmium from a landfill leachate. *Can. Geotech. J.*, vol 28, 378-387
- [46]. Yong R. N., Warkentin B. P., Phdunchewit Y. et Galvez R. 1990. Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water Air Soil Pollut.*, vol 53, 53-67.
- [47]. Weng, C.H., 2004. Modeling Pb (II) adsorption onto sandy loam soil. *J. Colloid Interface Sci.* 272, 262–270.
- [48]. Lagergren S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenka Vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (4), 1.
- [49]. Boudrahem.F, Aisani.BF, Ait.A.H, Bath sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous solution using activated carbon developed from coffee residu *J.of. Environ Managem* (2009) 3031-3039.
- [50]. Pehliven.E, Altun.T, Parlayici.Utilisation of barley straw as biosorbents for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions *J.of Hazard Mater* (2009) 982-986
- [51]. Larson S.A., Widegren J.A. and Falconer J.L. 1995. Oxidation on titania discussion of rate limiting step on oxides. *Journal of Catalysis.* 157 (2), 611-625.
- [52]. Ramesh A., Lee D. J. and Wong J. W. 2005. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science.* 291, 588-592.
- [53]. Chen, C.L. and Wang, X.K., 2006. Adsorption of Ni (II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 9144–9149.
- [54]. Fan, Q.H., Shao, D.D., Hu J., Wu W.S. and Wang X.K. 2008. Comparison of  $\text{Ni}^{2+}$  sorption to bare and ACT-graft attapulgit: effect of pH, temperature and foreign ions. *Surf. Sci.* 602, 778–785.
- [55]. Khan T.Z, Wagener J.S, Bost T, Martinez J, Accurso F.J and Riches D.W. 1995. Early pulmonary inflammation in infants with cystic fibrosis. *Am J Respir Crit Care Med* 151:1075-1082.

- [56]. Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C. and Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77–85.
- [57]. Namasiavayam C., Senthilkumar S. 1998. Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: Adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2315-2324.
- [58]. Chu H. C., Chen K. M. 2002. Reuse of activated sludge biomass. Removal of basic dyes from wastewater biomass. *Process Biochem*, 37, 595–600.
- .
- [59]. Wu F.C., Tseng R.L. and Juang R.S. 2001. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, *Environmental Technology*. Vol. 22, 721-729.

**CHAPITRE V**  
**ADSORPTION DU**  
***QUINMERAC***

## INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'étudier l'adsorption de l'acide 7-chloro-3-méthylquinoline carboxylique (quinmerac) (QM), choisi comme herbicide toxique [1], sur nos deux supports (RD et MD) caractérisées dans la partie précédente.

Ce chapitre comprend deux parties :

Dans la première partie, nous présentons les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption du (QM) sur la diatomite brute RD, à savoir le temps de contact adsorbant-adsorbat, le pH de la solution et la concentration initiale du QM.

Dans la deuxième partie, nous avons proposé d'étudier l'adsorption du QM sur la diatomite activée par acide sulfurique(MD) , afin de faire une comparaison avec l'adsorption sur (RD ) et de montrer l'effet de l'activation de notre matériau par l'acide sulfurique.

## I. ADSORPTION DU QUINMERAC PAR RD

### I. 1. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HERBICIDE QM

Un herbicide est une substance active ou une préparation phytosanitaire ayant la propriété de tuer les végétaux. Le terme « désherbant » est synonyme d'herbicide.

Les herbicides appartiennent à la famille des [2], elle-même incluse dans la famille des biocides [3].

Les herbicides sont employés en protection des cultures, dans les golfs, en sylviculture, pour lutter contre les mauvaises herbes qui concurrencent les plantes cultivées, qu'il s'agisse de plantes herbacées ou ligneuses. Selon leur mode d'action, on peut les utiliser en pré- ou en post-levée.

On distingue :

- les désherbants sélectifs (les plus nombreux) ;
- les débroussaillants, et produits de dessouchage chimique ;
- les désherbants totaux (les plus utilisés)
- les défanants, qui détruit la partie aérienne des végétaux. Ils sont par exemple utilisés pour la récolte mécanique de la pomme de terre ou de la betterave ;

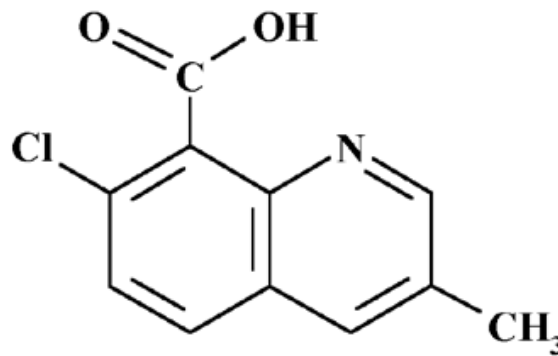
-les anti-germes, qui empêchent le démarrage de la végétation de bulbes ou tubercules destinés à l'alimentation (oignons, pommes de terre par exemple) ;

-les silvicides visent plus spécifiquement les espèces forestières ou le processus de régénération naturelle ; « Phytocide » est un terme générique qui regroupe l'ensemble de ces produits.

**Le QUINMERAC (QM)** est un désherbant de formule brute  $C_{11}H_8ClNO_2$  et de poids moléculaire 221.64 g/mol le QUINMERAC est utilisé comme herbicide contre les mauvaises herbes nuisibles telles que la lotte, les espèces d'honneur et les plantes mortes dans les cultures de céréales, de colza et de betteraves à sucre [4]

C'est un des contaminants de l'eau, des sols, de l'air et des pluies, qu'on retrouve aussi

Dans l'air intérieur, et adsorbé sur les poussières [5].



*Figure V-1 : Structures de l'herbicide acide 7-chloro-3-méthyle quin,oline-8-carboxylique  
Quinmerac*

## I.2. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

Pour déterminer le temps d'équilibre, une cinétique a été réalisée. Les conditions expérimentales appliquées sont semblables à celles retracées dans le chapitre précédent. Pour ce qui est de la masse de l'adsorbant, nous l'avons fixée à 0,5 g pendant tous nos essais. Nous rapportons les résultats de cette étude sur la figure (V.2).

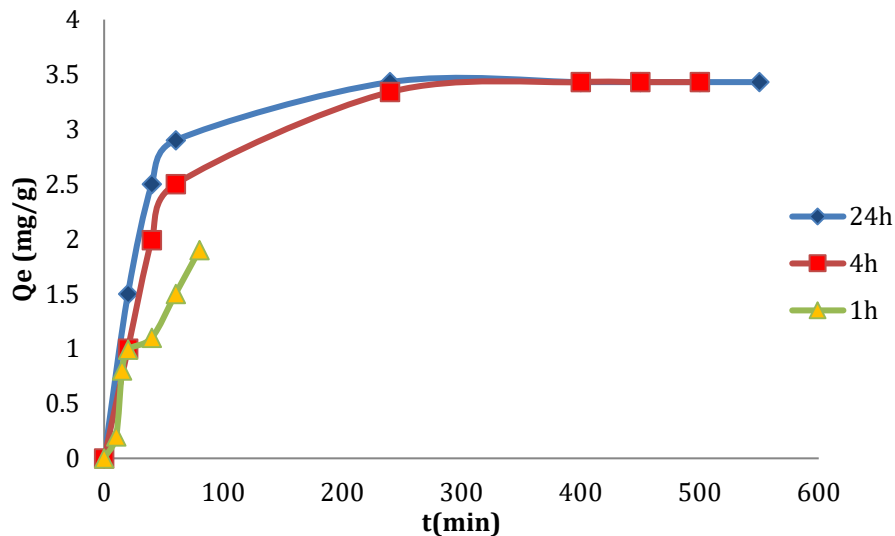
L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de

l'interaction adsorbant- adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

La fixation des herbicides est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. Les résultats de certains travaux concernent la cinétique de fixation. Ils vont de temps courts (quelques minutes à 2 heures) [6], jusqu'à des durées dépassant 24 heures [6-8].

Une solution de 100 ppm est mise en contact avec une densité de 0.5 g de RD ( $V_{\text{solution}} = 50 \text{ mL}$ ). Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur 4 par ajout de NaOH. Chaque point de la figure V-2 correspond à une expérience. Après réaction, la phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Le QM restant en équilibre est analysé par l'UV-vis.

Nous rapportons les résultats de cette étude sur la figure V -2 :



**Figure V -2: Cinétique d'adsorption de l'herbicide QM par RD  $C_0 = 100 \text{ ppm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .**

La courbe représentée sur la **figure V -2**, nous montre que la cinétique d'adsorption du **QM** sur RD est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint aubout de 4 heures de contact, avec un pourcentage d'adsorption de l'ordre de  $3,4 \text{ Mg.g}^{-1}$ .

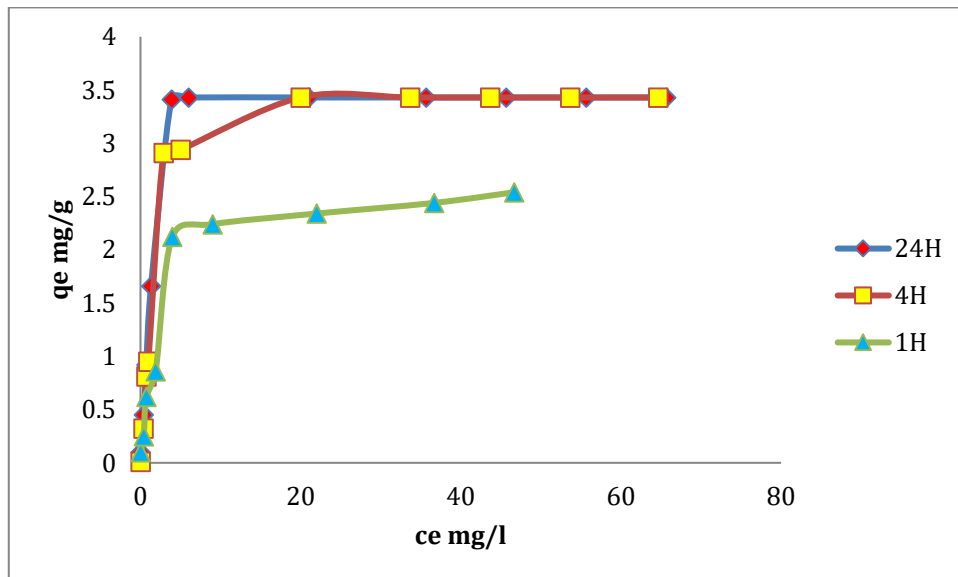
Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

En examinant le graphe ci-dessus, la cinétique d'adsorption se fait en deux phases : une rapide et une lente. La phase rapide se traduit par une forte adsorption de l'herbicide . La phase lente se caractérise par une dépendance au pH de l'adsorption.

Pour des raisons pratiques, nous avons jugé utile de prolonger le temps de contact adsorbant-adsorbat jusqu'à 24 heures afin de s'assurer de l'équilibre entre les différentes phases.

### I.3. ISOTHERME D'ADSORPTION

Dans tous les tests d'adsorption, nous avons donc opté pour un temps de 01, 04 et 24 heures d'adsorption. Les isothermes peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ . Ils sont représentés comme suit:



**Figure V. 3 - Isothermes d'adsorption du Quinmerac par RD après 1, 4 et 24 heures d'adsorption à température ambiante (20° C),  $2 < \text{pH} < 6$**

Après une heure de contact (figure V.3), on observe un infléchissement de la courbe sans pour autant atteindre de palier. La sorption du QM n'a pas encore atteint l'équilibre ( $2.12 \text{ mg.g}^{-1}$ ).



En revanche, Après 4 h et 24 h de contact, les isothermes ont la forme de courbe de saturation. L'équilibre semble être atteint, nous enregistrons après 4 heures de contact une quantité adsorbée de 3.23 et 3.43mg.g<sup>-1</sup> après 24 h de contact.

**Tableau V.1- Les capacités d'adsorption du Quinmerac sur la diatomite RD en fonction de la concentration après 24 h de contact ( $m = 0,5 \text{ g}$  et  $V = 50 \text{ ml}$ )**

RD				
$[QM]_0$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$[QM]_{eq}$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$[Qm]_{ads}$ (mg.l <sup>-1</sup> )	$(QM)$ (mg.g <sup>-1</sup> )	% $[QM]_{ads}$
100	55.65	34.34	3,43	34.34
50	15.65	34.34	3,43	68.68
40	5.45	34.34	3,43	85.85
30	10.98	19.01	1.90	63.76
25	6.54	18.46	1,80	73
20	4.87	15.12	1,51	75
15	3.32	11.67	1,66	77
10	0.72	9.27	0.92	92
5	0.40	4.59	0,45	92
1	0	1	0,1	100

Par ailleurs, les résultats obtenus au cours de cette étude sont représentés sur le tableau V.1. Pour la diatomite brute RD, nous constatons que le pourcentage du Quinmerac adsorbé varie avec la concentration et atteint un taux de 85% pour une concentration initiale de 40 ppm.. En effet, la quantité retenue par ce matériau atteint 3.43 mg.l<sup>-1</sup> soit 3.43 mg.g<sup>-1</sup> pour une solution initiale de 100 ppm du QM après un temps de contact de 24 heures

Nous avons regroupé dans le tableau V.2 les diverses quantités adsorbées par nos différents solides.

**Tableau V.2 - Quantités adsorbées en mg/g du Quinmerac par  
RD et MD**

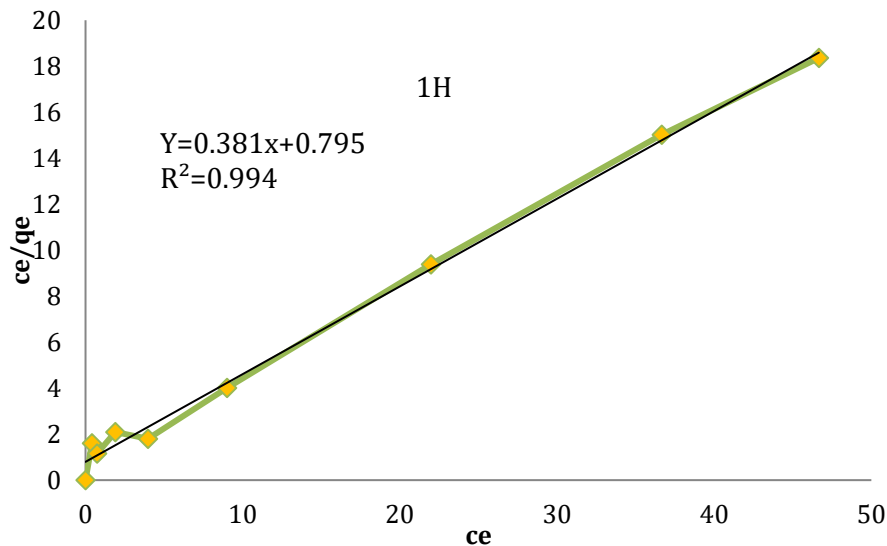
	Diatomite brute RD	Diatomite activée MD
Quantités adsorbées (mg/g)	3.4 (mg/g)	4.3(mg/g)

### I. 3. MODELISATION DES ISOTHERMES

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption, mais dans cette étude, on ne s'intéresse qu'aux modèles de Langmuir et de Freundlich pour affiner les isothermes d'adsorption du Quinmérac, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

#### I. 3. 1. ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR

Les représentations linéaires des valeurs expérimentales du processus d'adsorption (1h, 4h et 24 h) du (QM) sur la diatomite brute, selon le modèle de Langmuir sont détaillées dans les figures V.4. V.5 V.6



**Figure V. 4- Linéarisation de l'équation de Langmuir (1h) pour l'adsorption  
du QM par RD à température ambiante (20° C)**

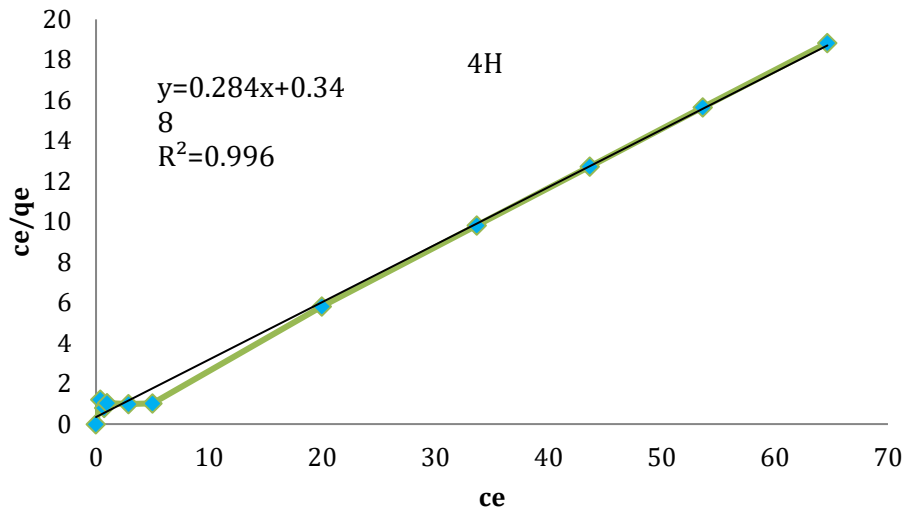


Figure V. 5 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (4h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

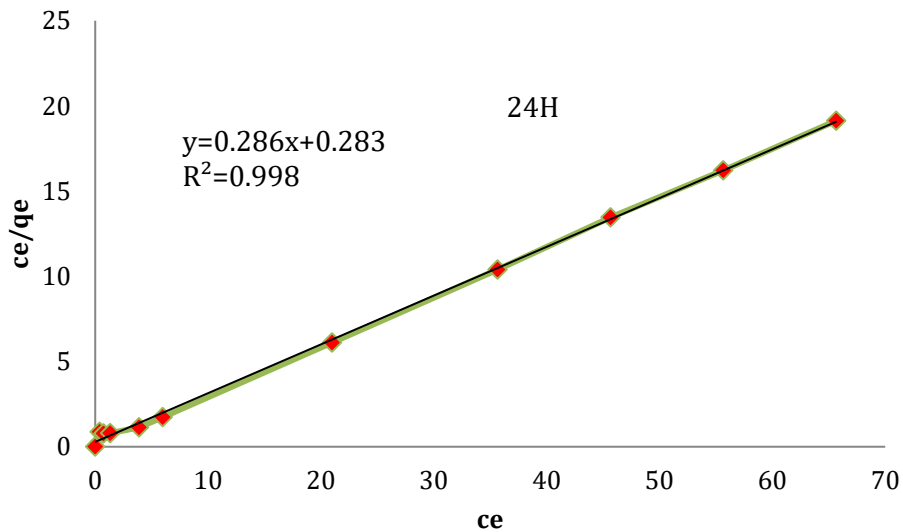


Figure. V. 6 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

Les équations de linéarisation des courbes de Langmuir pour RD sont :

- Après 1 heure d'adsorption:  $\frac{C_e}{q} = 0.381 C_e + 0.795$  avec  $R^2 = 0.995$

- Après 4 heures d'adsorption:  $\frac{C_e}{q} = 0.284 C_e + 0.348$  avec  $R^2 = 0,996$

-Après 24 heures d'adsorption:  $\frac{C_e}{q} = 0.286 + 0.283$  avec  $R^2 = 0,998$

### I. 3. 2. ISOTHERME D'ADSORPTION DE FREUNDLICH

Les représentations de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_{eq}$  sur la diatomite brute RD relatives à 1h 4h et 24h sont exposées sur la figure V.7 ,8 et 9.

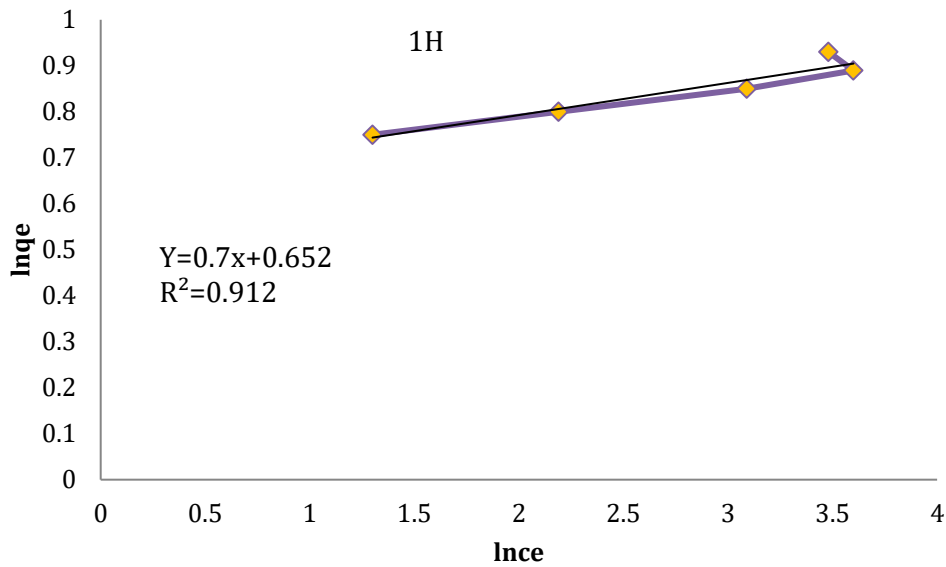


Figure V. 7- Linéarisation de l'équation de Freundlich (1h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)

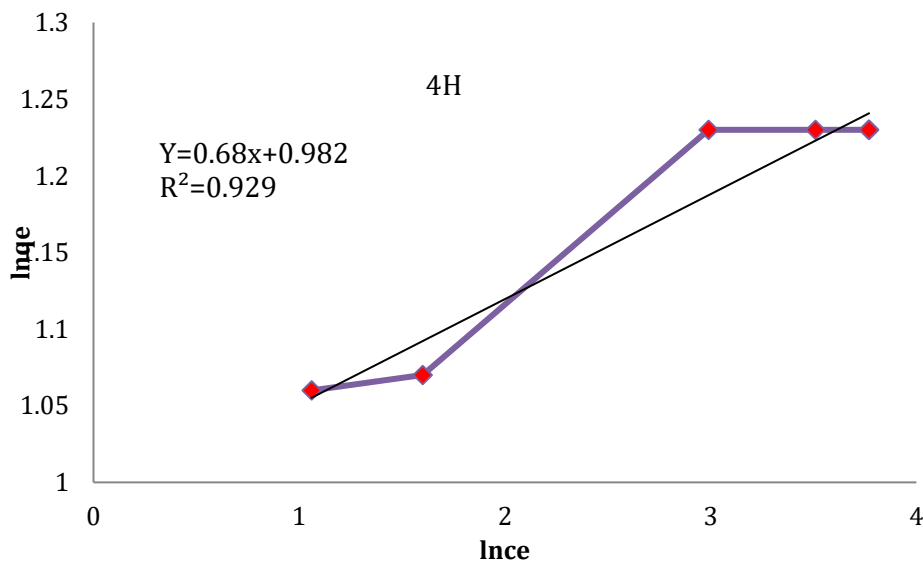
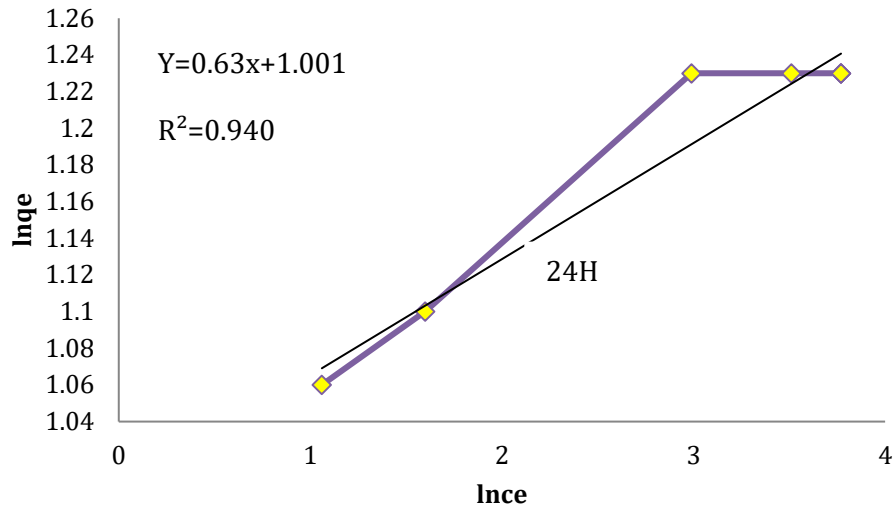


Figure V. 8- Linéarisation de l'équation de Freundlich (4h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)



**Figure V. 9- Linéarisation de l'équation de Freundlich (24h) pour l'adsorption du QM par RD à température ambiante (20° C)**

Les équations de linéarisation des courbes de Freundlich pour RD sont :

- Après 1 heure d'adsorption :  $\ln Q_e = 0.7 \ln C_e + 0.652$  avec  $R^2 = 0,912$
- Après 4 heures d'adsorption :  $\ln Q_e = 0.68 \ln C_e + 0.982$  avec  $R^2 = 0,929$
- Après 24 heures d'adsorption :  $\ln Q_e = 0.63 \ln C_e + 1.001$  avec  $R^2 = 0,940$

A partir des équations de ces droites, nous avons calculé les valeurs des constantes  $q_m$  et  $K_L$  (modèle de Langmuir),  $K_F$  et  $n$  (modèle de Freundlich), pour la diatomite RD dont les valeurs sont regroupées dans le tableau V.3. L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que l'accord entre les simulations et l'expérience est acceptable. Les courbes de la simulation théorique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir convergent mieux avec les résultats expérimentaux qu'avec l'isotherme de Freundlich. Cette dernière diverge avec les résultats expérimentaux aux concentrations importantes à l'équilibre.

**Tableau V.2 - Constantes de Langmuir et de Freundlich relatives au processus d'adsorption du QM contenus dans des solutions aqueuses synthétiques sur RD**

Adsorbants		Langmuir			Freundlich			
		Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	1/n	n	K <sub>F</sub> (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
RD	1H	2,62	0,48	0.995	0.704	1.42	0,45	0.912
	4H	3,52	0,73	0.996	0.684	1.47	0,95	0.929
	24H	3,49	1,01	0.998	0.632	1.58	1,2	0.940

## I. 4. MODELES CINETIQUE

### I. 4.1 CINETIQUE DU PSEUDO PREMIER ORDRE ET DEUXIEME ORDRE

Quand les seuls phénomènes d'adsorption ou de désorption sont impliqués, la variation de la composition de la phase liquide permet d'obtenir la vraie cinétique d'adsorption ou de désorption. Mais quand l'accessibilité des surfaces est déterminée par la diffusion moléculaire, la variation de la composition de la phase liquide reflète la cinétique de disparition des solutés de celle-ci. Il en résulte que les expériences ne conduisent qu'à des informations apparentes.

Les résultats ont été analysés en utilisant les modèles du pseudo-premier et pseudo- second ordre. Les constantes de vitesse d'adsorption du QM sur la diatomite brute RD pour le pseudo premier, et second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les deux modèles à partir des droites obtenues.

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau 3, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du QM par la diatomite brute RD à concentration 100 mg.L<sup>-1</sup> puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,98$ ) [9][14].

**Tableau V.3 - Paramètres des deux modèles cinétiques pour l'adsorption du QM sur RD**

Adsorbant	Quinmerac (ppm)	Pseudo-first –order model				Pseudo-second-order model		
		$Q_{e_{exp}}$ (Mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (Min <sup>-1</sup> )	$Q_{e_{cal}}$ (Mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (Min <sup>-1</sup> )	$Q_{e_{cal}}$ (Mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>RD</b>	100	3.43	0.09	3.32	0.933	0.0024	4.30	0.998

## II. ADSORPTION DU QM PAR LA DIATOMITE ACTIVEE MD

L'activation acide attaque profondément la structure poreuse de la diatomite en éliminant les impuretés qui obstruent les pores et crée en surface des fonctions qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Cette activation permet l'augmentation de la surface spécifique et l'abaissement de la capacité d'échange cationique et la génération des sites actifs d'adsorption [10][11][61, 62]. Ce qui provoque un abaissement de la capacité d'échange cationique et une augmentation des propriétés de surface (acidité et porosité).

### II. 1. CINETIQUE D'ADSORPTION

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, une étude cinétique a été préalablement effectuée selon le même protocole expérimental que celui effectué dans le cas de la diatomite brute **RD**. L'équilibre d'adsorption du QM sur la diatomite activée est atteint au bout de quatre heures de contact comme le montre la Figure V.10

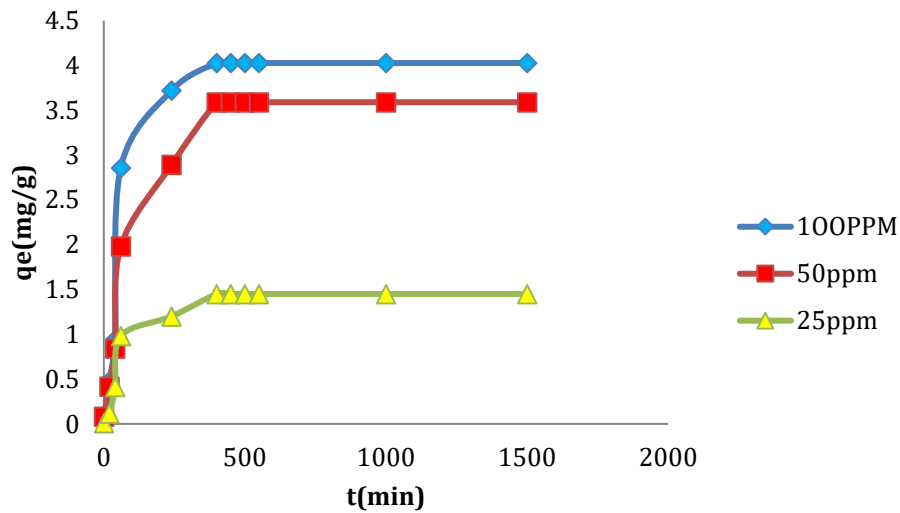


Figure V. 10. Cinétique d'adsorption du QM par MD à différentes concentrations

## II. 2. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles décrites ci-haut et les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes  $Q_e = f(C_e)$ . Elles montrent aussi que l'équilibre est atteint au bout de 4 heures de contact. Les différents résultats obtenus sont tracés (ci-après) sous forme de courbes (figure V.11).

D'après les graphes ci-dessus, nous constatons que la cinétique d'adsorption du QM Sur la diatomite activée MD s'effectue en deux étapes dont la première est relativement rapide alors que la deuxième est lente.

Les courbes des isothermes d'adsorption du QM pour quatre heures et vingt quatre heures sont du type IV, en revanche celle d'une heure est du type I. Après une heure (01h) d'adsorption, nous remarquons une allure classique de l'isotherme. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement, mais l'équilibre n'a pas encore été atteint.



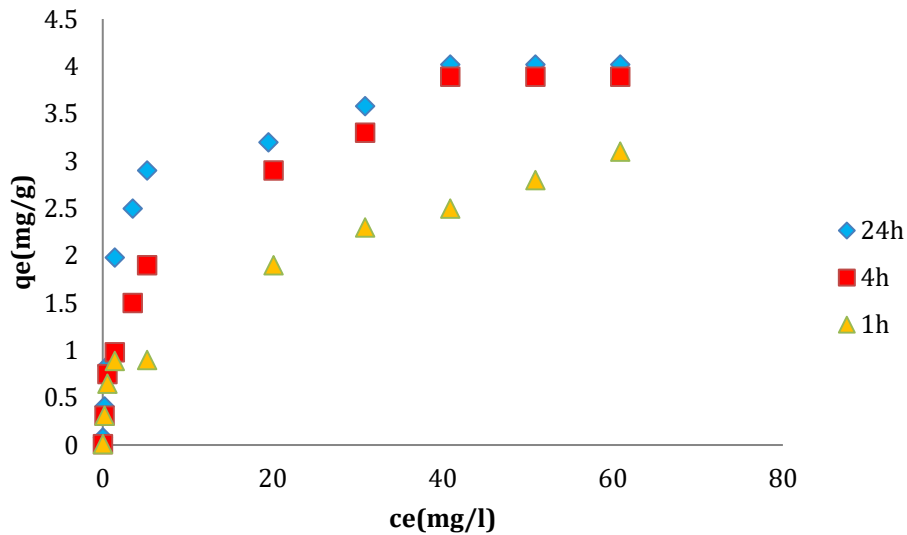


Figure V. 11 – Isothermes d'adsorption du QM par MD (1, 4 et 24H)

Au-delà de 4 heures, ces courbes montrent que la quantité du QM adsorbée, à l'équilibre, est d'autant plus importante que la quantité de l'adsorbat est faible, soit 4.3 mg/g. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande (masse de l'adsorbant fixée à 0,5 mg), ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du QM. En d'autre terme, l'adsorption est totale pour les faibles concentrations.

## II. 3. MODELISATION DES ISOTHERMES

### II. 3. 1. ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR

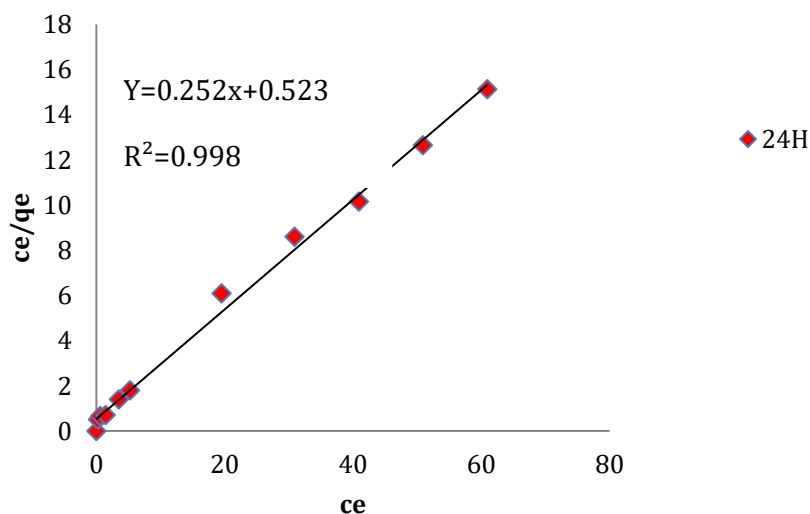
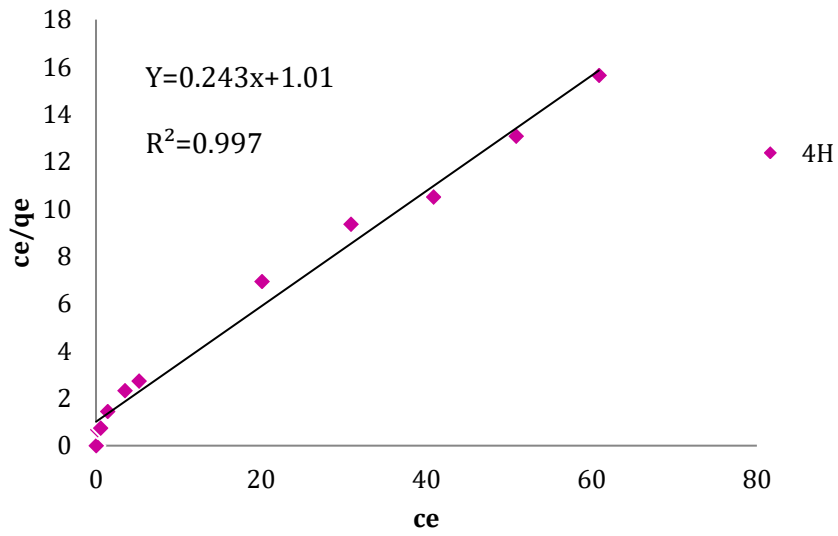
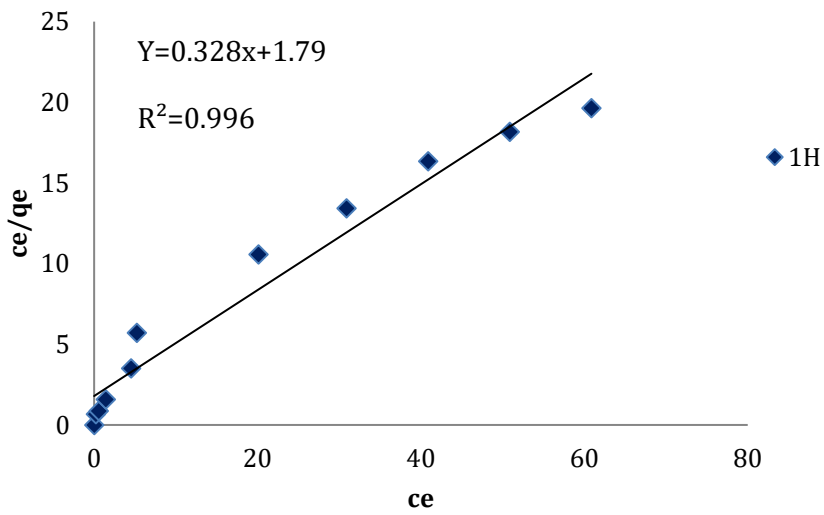


Figure. V. 12 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20°C)



**Figure. V. 13 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (4h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)**



**Figure. V. 14 - Linéarisation de l'équation de Langmuir (24h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)**

## II. 3. 2. ISOTHERME D'ADSORPTION DE FREUNDLICH

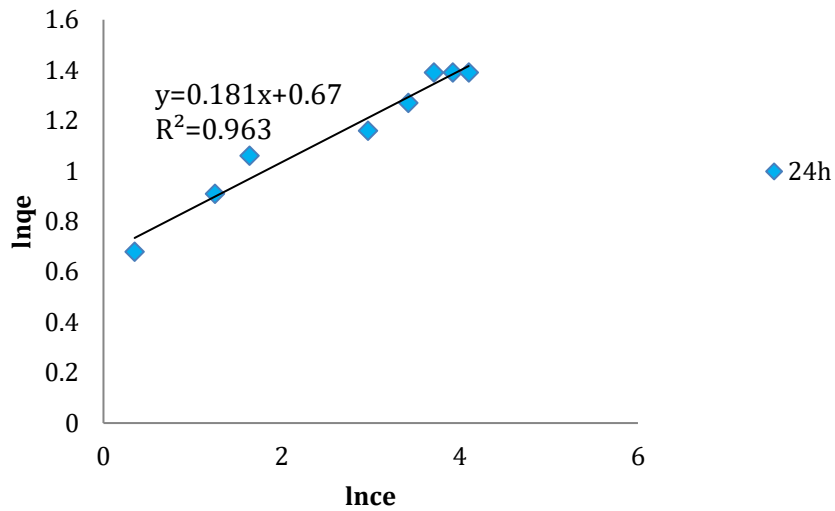


Figure. V. 15 - Linéarisation de l'équation de Freundlich (24h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)

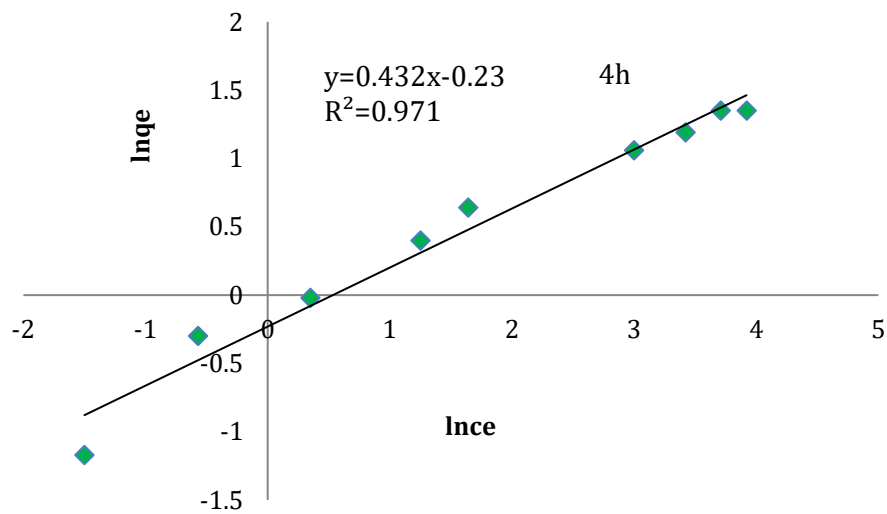
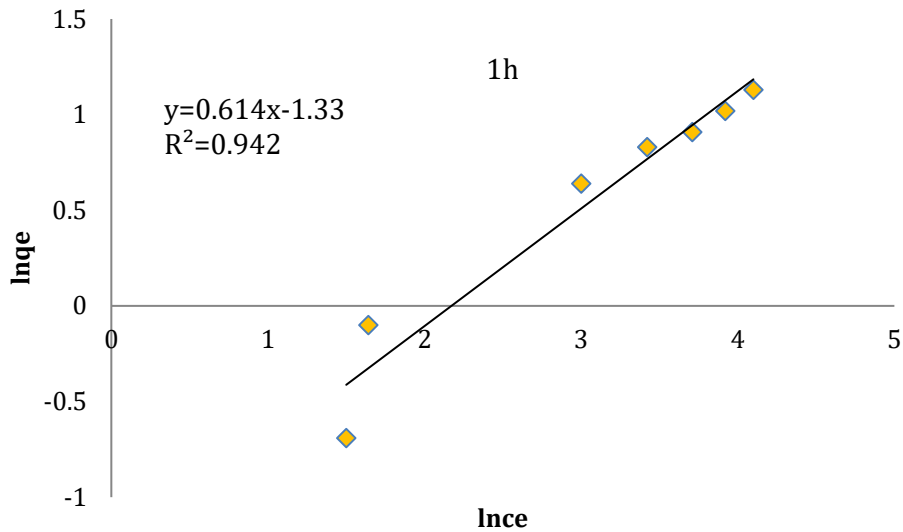


Figure. V. 16 - Linéarisation de l'équation de Freundlich (4h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)



**Figure. V. 17 - Linéarisation de l'équation de Freundlich (1h) pour l'adsorption du QM par MD à température ambiante (20° C)**

Adsorbants		Langmuir			Freundlich			
		Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>	1/n	n	K <sub>F</sub> (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
MD	1H	3,04	0,183	0,996	0,614	1,6	0,05	0,942
	4H	4,11	0,24	0,997	0,432	2,31	0,58	0,971
	24H	3,96	0,48	0,998	0,181	5,52	4,51	0,963

Les valeurs du paramètre d'intensité,  $1/n$ , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- ✓ Lorsque  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- ✓ Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- ✓ Et lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue ;

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Langmuir. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont proches de 1.

## II. 4. MODELES CINETIQUE

### II. 4.1 CINETIQUE DU PSEUDO PREMIER ORDRE ET DEUXIEME ORDRE

Nous avons porté dans le tableau 4 les modèles des cinétiques d'adsorption du QM par les modèles pseudo-premiers et pseudo-second ordre sur RD, les résultats des modélisations en utilisant les régressions linéaires et non linéaires (les constantes de vitesse, les quantités adsorbées théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation  $R^2$ ). La validité des cinétiques d'adsorption du QM est mesurée par le coefficient de corrélation  $R^2$ .

D'après les résultats obtenus indiqués dans le tableau 3 et 4, nous marquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du QM par les deux adsorbants (RD et MD) puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0,99$ ).

*Tableau V.4- Paramètres des deux modèles cinétiques pour l'adsorption du QM sur MD*

Adsorbant	Qinmerac (ppm)	Pseudo-first –order model				Pseudo-second-order model		
		$Q_{exp}$ (Mg.g <sup>-1</sup> )	$K_1$ (Min <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (Mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (Min <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (Mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
MD	100	4,3	0.008	9.24	0.935	0.001	5,3	0.999

## III. INFLUENCE DU PH

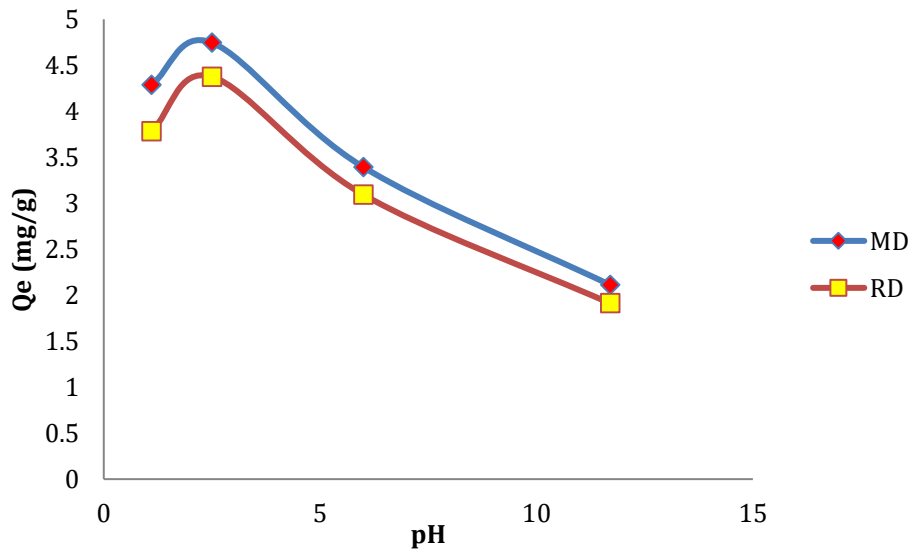
Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour

laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible.

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du QM sur RD et MD, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de QM de concentrations égales à 100 mg.L mises en contact avec 0.5g de MD, et pour des pH variant entre les valeurs

1 et 9. Le H de la suspension est ajusté à la valeur désirée par HNO<sub>3</sub> ou NaOH.

Les résultats obtenus sont présentés sur *Figure. V.18*:



**Figure. V.18 : Influence du pH sur l'adsorption du QM sur RD ET MD**

**Initial [QM]=100ppm**

L'analyse de ces résultats montre que la quantité du QM adsorbé sur MD augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à pH = 2 ( $Q_M = 4.3 \text{ Mg.g}^{-1}$ ).

Quand le pH varie entre 2 et 9 la quantité du QM adsorbé a diminué à  $2.5 \text{ Mg.g}^{-1}$

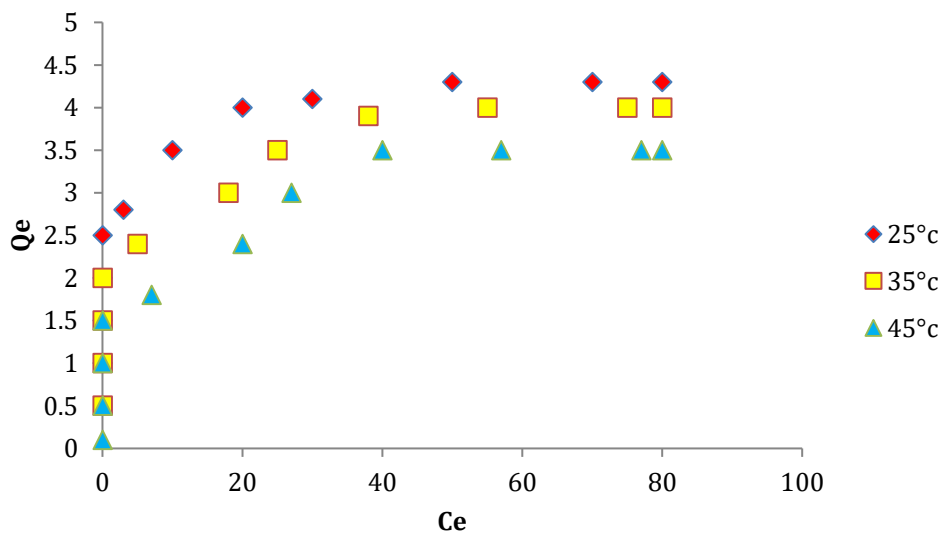
Pour la diatomite brute RD et de 3.5 pour la diatomite activée MD

Pour des pH basiques ( $\text{pH} > 6$ ), l'élimination du QM est très faible. L'ajout des ions H<sup>+</sup>, pour baisser le pH à des valeurs inférieures à 4, entraîne la neutralisation de

la charge négative de la diatomite [12.13][9, 10] et par conséquent favorise l'adsorption du QM qui existe sous forme cationique dans ce domaine de pH. Le même phénomène a été clairement observé par Hamdaoui et al. dans le cas d'élimination de l'herbicide sur le charbon actif [14][11] et par Noyan et al. sur la bentonite [15][12].

## V. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'ADSORPTION

Afin de déterminer la température optimale qui nous permet d'avoir une meilleure adsorption, les essais ont été effectués à différentes températures (25°C, 35°C, 45°C), les autres paramètres étant fixés (figure V.19).



*Figure. V.19: Influence de la température sur l'adsorption du QM sur MD*

*Initial [QM]=100ppm*

## VI. CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION

Un système thermodynamique évolue toujours vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que  $\Delta G$  soit négatif. Dans nos expériences (tableau v.5) faites avec le même herbicide Qm avec juste L'adsorbant MD nous constatons néanmoins un comportement d'adsorption où l'enthalpie ( $\Delta H$ ) est le paramètre dominant. Nous notons que MD présente variations d'enthalpie et entropie d'adsorption, et des  $\Delta G$  négatifs montrant que

Adsorbant	T (K)	$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>MD</b>	298	- 7.03	- 18.53	- 38.58
	308	- 6.64		
	318	- 6.26		

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption de l'arsenic sur les Trois adsorbants **MD**, est réalisée d'une façon spontanée et favorable ( $\Delta G < 0$ ). On remarque aussi, une augmentation de  $\Delta G^0$  avec l'augmentation de la température indiquant ainsi que l'adsorption est efficace à basse température.

En général, les sorptions de nature physique ou chimiques peuvent être classées suivant l'ampleur de la variation d'enthalpie. La chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption qui est inférieure à 40 kJ/mol [16, 17et 18] .Les valeurs négatives de  $\Delta H^0$ , montrent que les réactions sont exothermique.

En se basant sur ce qui précède, il apparaît que l'adsorption du QM sur les supports MD est de nature physique ( $\Delta H^0 < 40$  kJ/mol). Cette rapproche ne peut rejoindre la cinétique de pseudo second ordre, obtenue par les deux modèles cinétiques (déjà discutés plus haut), validant ainsi, une chimisorption [19].



## **Références**

- [1] <https://www.agro.basf.fr/agroportal/fr/media/11/.../product.../novall-2017-09-29>
- [2] Directive 2009/128/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 instaurant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable (2009).
- [3] Directive du Parlement européen et du Conseil n° 98/8/CE du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides (JOCE n° L 123 du 24 avril (1998)).
- [5] K. Grossmann. *Weed Science* 46 (1998) 707.
- [1] <https://www.agro.basf.fr/agroportal/fr/media/11/.../product.../novall-2017-09-29>.
- [2] Directive 2009/128/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 octobre 2009 instaurant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable (2009).
- [3] Directive du Parlement européen et du Conseil n° 98/8/CE du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides (JOCE n° L 123 du 24 avril (1998)).
- [4] K. Grassmann. *Weed Science* 46 (1998) 707.
- [5] Bulletin de veille de l'AFSSET de juillet (2008)
- [6] S. Staunton, M. Roubaud. *Clay and Clay Minerals*. 45 (1997)251.
- [7]R. Celis, C. Trigo, G. Facenda, M.C. Herмосín, J.ornejo. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55 (2007) 6650.
- [8] K. Grossmann, F. Scheltrup. *Pesticide Science*. 52 (1998) 111.
- [9] E. Garribba, G. Micera, D. Sanna, E.L. Chruscinsk. *Inorganica Chimica Acta*. 348 (2003)97.
- [10] E. Kiss, K. Petrohan, D. Sanna, E. Garribba, G. Micera, T. Kiss. *Polyhedron*. 19 (2000)55.
- [11] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux. *Journal of Hazardous Materials*. 147 (2007) 401.
- [12] H. Noyan, M. Onal, Y. Sarikaya. *Food Chemistry*. 105 (2007) 156.

- [13] I.M. Hasnain, S. Lee, A.H.A. Faridha, A.A. Hamidi, R. Azam, P.A.D. Jaya. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, Dyes and pigments. 74 (2007) 446.
- [14] E. Axerrais, J. Duplay, F.I.M. Darragi, A. Aubert, F. Huber, G. Morvan. Desalination 42 (2011) 251.
- [15] T. Ferri, P. Sangiorgio. *Onal. Chim. Acta.* 321 (1996) 185.
- [16]. Argun M. E., Dursun S., Ozdemir C. and Karatas M. 2007. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77-85.
- [17]. Namasiavayam C., Senthilkumar S. 1998. Removal of arsenic (V) from aqueous solution using industrial solid waste: Adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2315-2324.
- [18]. Chu H. C., Chen K. M. 2002. Reuse of activated sludge biomass. Removal of basic dyes from wastewater biomass. *Process Biochem*, 37, 595-600.
- [19]. Wu F.C., Tseng R.L. and Juang R.S. 2001. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay, *Environmental Technology*. Vol. 22 pp 721-729.

# **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail de thèse s'inscrit dans thématique « environnement » et plus précisément dans l'axe de recherche « dépollution et rétention des polluants ». Le présent travail contribue à une recherche menée en concertation entre le laboratoire LSTGP –USTO dirigé par Mr HADJEL.M et le laboratoire de chimie physique des matériaux dirigé par Mme EMILIA.M (université d'Alicante –Espagne).

Concernant les résultats ,en premier lieu nous avons caractérisé nos supports solides la diatomite brute et modifiée et d'après la et XRF (la composition chimique) il a été montré que la quantité de la silice est majoritaire dans les deux échantillons ,d'autres composés ont été détecté tel que l'oxyde d'aluminium ,ainsi que d'autres impuretés dans l'échantillon( RD) ,qui ont été disparu dans le deuxième échantillon (MD) et cela signifie une bonne purification de la diatomite brute , ces résultats ont été confirmé par l'analyse DRX et XRF .

La surface spécifique mesurée par la méthode BET, de la diatomite (RD) et (MD) est de 26,47(m<sup>2</sup>/g) et 39,90(m<sup>2</sup>/g) respectivement.

L'étude de l'adsorption par les solides montre un grand potentiel pour l'élimination du plomb (II) et du Quinmerac (QM) puisque aucun empêchement n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié dans des solutions synthétiques en utilisant la technique d'adsorption en batch, les polluants étudiés sont le Quinmérac (QM) et le plomb (II) .Les résultats montrent que le processus d'adsorption dépend fortement des conditions expérimentales : le temps de contact, pH de la solution et la concentration initiale.

Les résultats ont montré que la rétention des ions pb<sup>2+</sup> est très rapide ou le temps d'équilibre est atteint aubout d'une heure et de 4heures pour le Quinmerac, nous avons démontré que l'adsorption est fortement dépendante du pH de plus, il est intéressant de remarquer que le pH optimum pour lequel on a un maximum de rétention est situé entre 5et 6 pour le plomb(II) et de 2,5 pour le Quinmerac.

L'étude cinétique a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué deux modèles cinétiques, le model de LAGERGREN (pseudo premier ordre) et le model de BLANCHARD (pseudo second ordre), par comparaison des coefficients nous avons pu constaté que la cinétique de la réaction du plomb et du Quinmerac sur les deux supports solides est réellement conforme à une cinétique du pseudo second ordre.

Concernant les isothermes obtenues, ont une allure de type H ou I QUI SIGNIFIE la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat .les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir (L)

Il est intéressant de souligner que le plomb (II) et le Quinmerac (QM) s'adsorbent en quantité supérieur sur la diatomite modifiée ou activée (MD) que sur la diatomite brute(RD) . En effet la capacité d'adsorption du  $Pb^{2+}$  et du QM sur RD et MD sont respectivement (32,9mg/g et 36,9 mg/g) pour le plomb et (3 ,4mg/g et 4mg/g

A la fin, il est important de signaler que ce genre de matériaux est très économique (matériaux lowcost) pour le traitement es eaux usées.

Pour la poursuit de ce présent travail, certains nombres de perspectives est exigé pour améliorer et continuer la recherche : ces perspectives résident en :

- L'étude de sorption d'autres polluants sur d'autres matériaux algérien.
- Etude d'autres paramètres qui peuvent avoir une influence sur la capacité d'adsorption.
- Etude de possibilité de réaliser l'électroadsorption sur diatomite pour améliorer la capacité d'adsorption sur diatomite.
- Réaliser d'autre traitement chimique ou thermique pour ainsi améliorer la capacité d'adsorption.

# **ANNEXE**

***Intitulé de la Publication(1)***

Removal Of Quinmerac By Diatomite And Modified Diatomite From Aqueous Solution

***Intitulé de la Revue***

Surface Engineering and Applied Electrochemistry

*e-ISSN* : 1934-8002- ; *p-ISSN* : 1068-3755

---

***Intitulé de la Publication(2)***

Adsorption Kinetics Of An Cationic Dye From Aqueous Solution By Algerian Mineral Materials

***Intitulé de la Revue***

Moroccan Journal Of Chemistry

*-ISSN*: 2351-812X

---

**Séminaires et Colloques**

Participation à un séminaire international à l'université d'Ouargla Algérie (affiche poster)

Participation à un séminaire international à l'université KADI AYAD Maroc (orale)