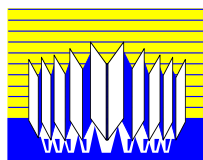




Ecole doctorale de  
Mathématiques,  
Informatiques, Science  
Et Technologie de la Matière



Faculté des Sciences  
de Tunis



Université de  
Tunis El-Manar



Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko  
Unibertsitatea

*Thèse en cotutelle*

# Utilisation de la diatomite Tunisienne naturelle et modifiée pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques d'un milieu aqueux

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

Par

**Houwaida Nefzi**

Soutenue le .../... /2020

Devant le jury composé de

---

*****		Président
*****		Rapporteur
*****		Rapporteur
*****		Examineur
Sameh Ayadi	Maître de conférences à Institut National des Sciences et Technologies de la Mer	Directeur de Thèse en Tunisie
Jalel Labidi	Professeur à Escuela de Ingenieria de Guipuzcoa	Directeur de Thèse en Espagne
*****		Invité

---

# ***DEDICACES***

*Je dédie cette thèse à :*

## ***MES PARENTS***

*Ma chère maman et mon père qui sont la source de patience de tendresse, et de sacrifice. Quoique je puisse écrire, je ne pourrais pas exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. J'espère ne jamais vous décevoir, ni trahir votre confiance et vos sacrifices. Que Dieu, vous préserver et vous accorder la bonne santé.*

## ***MES ADORABLES FRERES BASSEM ET AMINE***

*Veillez trouvez dans mon travail, un témoignage de toute ma gratitude, de mon admiration, de mon affection la plus sincère et de mon attachement le plus profond. Je vous aime énormément.*

*Et finalement je dédie cette thèse à la toute la famille Nefzi, je vous aime tous*

## *REMERCIEMENTS*

*Le présent travail a été mené au sein du laboratoire « Matériaux Molécules et Applications » et le laboratoire « Biorefinery Bioprocesses » dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université de Tunis El Manar et l'Université du Pays Basque.*

*J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur « Manef Abderrabba », le responsable du laboratoire Matériaux Molécules et Applications « LMMA » à L'Institut Préparatoire aux Etudes Scientifiques et Techniques « IPEST », pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein du son laboratoire durant ces années.*

*Mes remerciements vont aussi à Madame « Sameh Ayadi », Maître de Conférences à l'Institut National des Sciences et Technologies de la Mer « INSTM » qui a accepté de m'encadrer en Tunisie. Je la remercie pour le temps qu'elle m'a consacré durant cette thèse : Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez donnée malgré que nous ayons rencontré de nombreuses difficultés parfois désagréables.*

*Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à mon encadrant en Espagne, le Professeur à « Escuela de Ingenieria de Guipuzcoa » et le directeur du groupe «Biorefinery Bioprocesses », Monsieur Jalel Labidi, de m'avoir intégrée au sein de son équipe : Je vous remercie pour votre soutien technique et moral tout au long de ma thèse. Ce fut un très grand plaisir de travailler avec vous tout au long de ces années. J'ai beaucoup appris avec vous, où à maintes reprises votre expérience et vos conseils m'ont été d'une grande utilité et d'un apport inestimable pour ma formation. Je vous serai reconnaissante de la confiance que vous m'avez consacrée.*

*Je remercie aussi mes collègues du laboratoire « LMMA » et « Biorefinery Bioprocesses » ainsi que tous les thésards, chercheurs et stagiaires que j'ai pu passer avec eu des moments agréables.*

## RESUME

La pollution de l'environnement, principalement celle de l'eau, par les substances chimiques organiques et inorganiques est un majeur problème qui menace notre santé d'une façon directe ou indirecte. Cette pollution est due essentiellement aux rejets industriels des composés chimiques difficilement biodégradables (hydrocarbures aromatiques, métaux lourds, colorants...). Ainsi, des techniques de traitement existent pour minimiser ou éliminer la présence de ces polluants dans l'eau. L'adsorption est la technique la plus simple, rapide et efficace. Le choix de l'adsorbant est considéré important dans le processus de l'adsorption. Pour cela, la recherche d'adsorbants performants retient l'attention des chercheurs. Des divers matériaux ont été étudiés tels que : le charbon actif, les argiles, les algues marines, les biomasses microbiennes, la chitine, le chitosane, etc. La diatomite est considérée, un adsorbant naturel trop utilisé dans le domaine d'adsorption.

L'objectif de notre travail est alors de mettre en valeur le rôle de la diatomite tunisienne pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques d'un milieu aqueux. La diatomite étudiée contient 78.78% de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et riche en différents types d'argiles (palygorskite, zéolites...). Elle a été choisie pour subir des modifications chimiques et physiques à fin d'améliorer sa capacité d'adsorption pour bien adsorber le toluène, le  $\text{Cu}^{2+}$ , le  $\text{Ni}^{2+}$ , le bleu de méthylène et le rouge Congo. Les résultats ont montré que les modifications effectuées sur la surface de la diatomite permettent d'augmenter son taux d'adsorption. Notre étude a confirmé, de plus, que le phénomène d'adsorption dépend fortement de la concentration initiale, du pH et de la température de la solution. Une augmentation de concentration de polluant dans l'eau a favorisé le processus d'adsorption. Différentes valeurs optimales du pH ont été détectées ; le pH optimal pour le toluène est 6, pour les métaux lourds, l'adsorption maximale a été détecté à pH = 4 pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et à pH = 7 pour le  $\text{Ni}^{2+}$ . Cependant, l'adsorption maximale a été détectée à pH= 6 pour le colorant cationique (bleu de méthylène) et à pH =3 pour celui anionique (rouge Congo).

L'étude de la cinétique de rétention a montré que cette dernière suit une cinétique du second ordre. Les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir

et de Freundlich. En se basant sur les valeurs de coefficients de corrélation les plus élevées, il apparaît que celui de Freundlich exprime mieux le type d'adsorption du toluène, alors que le modèle de Langmuir exprime bien l'adsorption des métaux lourds ainsi que des colorants.

L'étude des paramètres thermodynamiques nous a confirmé que le processus d'adsorption n'était pas très peu favorisé à une haute température, cependant il était spontané dans la plupart des cas. Finalement, l'étude de régénération de la diatomite a été effectuée. Les cycles d'adsorption-désorption trouvés sont sept cycles pour l'élimination du toluène, quatre pour les métaux lourds et trois pour les colorants. En conclusion, la diatomite tunisienne naturelle et modifiée peut-être utilisée comme un très bon adsorbant dans le domaine de traitement des eaux contenant des divers polluants.

### **Abstract**

Environmental contamination by organic and inorganic chemical compounds is a serious worldwide phenomenon. This pollution is mainly due to industrial discharges of aromatic hydrocarbons, heavy metals, dyes, etc. Thus, the removal of these compounds is considered of high importance. Various techniques exist to minimize or eliminate the presence of these pollutants in water. Adsorption is the most useful method due to its efficiency and lower cost. The choice of adsorbent is considered important in the process of adsorption. For this, the search for high performance adsorbents retains the attention of researchers. Various materials have been studied such as: activated carbon, clays, marine algae, microbial biomasses, chitin, chitosan, etc. Diatomite is considered, one of the natural adsorbents used to remove various pollutants due to its specific characteristics. The objective of our work is to highlight the role of Tunisian diatomite for the elimination of organic and inorganic pollutants from aqueous solution. Tunisian diatomite contains 78% of silica ( $\text{SiO}_2$ ) and it is rich in different types of clays (palygorskite, zeolite ...). It has been chosen to undergo chemical and physical modifications in order to enhance its adsorption capacity to remove toluene,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , methylene blue and Congo red. The results showed that the modifications increase its adsorption rate. Our study confirmed that the adsorption

phenomenon strongly depends on the initial concentration, the pH and the temperature. An increase in initial pollutant concentration in the water favored the adsorption process. Different optimal pH values have been detected; the optimum pH for toluene was 6. For heavy metals, the maximum adsorption was detected at pH = 4 for  $\text{Cu}^{2+}$  and pH = 7 for  $\text{Ni}^{2+}$ . The maximum adsorption was detected at pH = 6 for the cationic dye and at pH = 3 for the anionic dye. The study of kinetics of retention has shown that the latter is really consistent with second-order kinetics. The experimental results were evaluated with the Langmuir and Freundlich model. The higher correlation coefficient values indicate the relevance of the Freundlich model for toluene adsorption, and the Langmuir model for the adsorption of heavy metals and dyes. The study of thermodynamic parameters has confirmed that the process of adsorption favored at a high temperature, it is spontaneous in most cases. Finally, the regeneration study of diatomite was performed. The adsorption-desorption cycles are seven cycles for toluene removal, four for heavy metals and three for dyes. In conclusion, natural and modified Tunisian diatomite can be used as a good adsorbent in the field of water treatment containing pollutants.

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>I. Les principaux types des polluants dans l'environnement.....</b>	<b>4</b>
I.1. Les hydrocarbures aromatiques.....	5
I.1.1. Présentation générale.....	5
I.1.2. Propriétés, classification et usages.....	5
I.1.3. Sources d'émission.....	8
I.1.4. Toxicité .....	8
I.2. Les métaux lourds.....	8
I.2.1. Généralités.....	8
I.2.2. Propriétés des métaux lourds .....	9
I.2.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	9
I.2.2.2. Propriété physiologiques.....	9
I.2.3. Source d'émission.....	9
I.2.4. Toxicité .....	10
I.3. Les colorants.....	10
I.3.1. Généralités.....	10
I.3.2. Classification des colorants.....	11
I.3.2.1. Classification chimique .....	11
I.3.2.2. Classification tinctoriale.....	11
I.3.3. Problème environnementaux.....	13
<b>II. LES PROCEDES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS.....</b>	<b>13</b>
<b>III. ADSORPTION LIQUIDE/SOLIDE .....</b>	<b>14</b>
III.1. Définition.....	14
III.2. Mécanisme d'adsorption liquide/solide.....	15



III.3. Quantité adsorbée.....	15
III.4. Les types d'adsorptions.....	16
III.5. Cinétiques d'adsorption.....	16
III.5.1. Les isothermes d'adsorption.....	17
III.5.1.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	17
III.5.1.2 Les modèles des isothermes.....	18
III.6. Les études thermodynamiques.....	20
III.7. Le phénomène de désorption.....	20
III.8. Utilisation industrielle de l'adsorption.....	21
III.9. Les adsorbants.....	21
<b>IV. GENERALITE SUR LA DIATOMITE.....</b>	<b>21</b>
IV.1. Historique et découverte.....	21
IV.2. Définition.....	23
IV.3. Caractéristiques, compositions et domaines d'utilisation .....	23
IV.4. Modification de la diatomite.....	26
IV.5. Considération de sécurité.....	27
<b>Conclusion.....</b>	<b>28</b>

## **CHAPITRE II : PROCEDES EXPERIMENTAUX ET METHODES**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>29</b>
<b>I. MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES.....</b>	<b>29</b>
I.1. Les adsorbants.....	29
I.2. Les molécules adsorbables.....	30
I.3. Les appareils.....	31
<b>II. PURIFICATION DE LA DIATOMITE.....</b>	<b>32</b>
<b>III. MODIFICATION DE LA DIATOMITE.....</b>	<b>32</b>
III.1. Modification de la diatomite par la cellulose (extraite de la fibre de sisal)...	32
III.2. Préparation de l'argile « palygorskite » à partir de la diatomite.....	34

III.3. Modification de la diatomite par l'alginate de sodium/charbon actif.....	34
<b>IV. TECHNIQUE DE CARACTERISATION DES ADSORBANTS UTILISEES..</b>	<b>35</b>
IV.1. Analyse par fluorescence des rayons FX (FDX).....	35
IV.2. Analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	36
IV.3. Analyse par infrarouge.....	38
IV.4. Analyse thermogravimétrique.....	38
IV.5. Analyse par BET.....	39
IV.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
IV.7. Détermination de charge zéro (Pzc).....	41
<b>V. PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS.....</b>	<b>42</b>
<b>VI. CHOIX DU RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE.....</b>	<b>43</b>
<b>VII. CINETIQUE D'ADSORPTION.....</b>	<b>43</b>
VII.1. Influence du temps de contact et de concentration initiale.....	45
VII.2. Influence du pH.....	46
VII.3. Influence de température.....	46
<b>VIII. LES MODELES DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....</b>	<b>46</b>
<b>IX. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....</b>	<b>46</b>
<b>X. ETUDE THERMODYNAMIQUES.....</b>	<b>47</b>
<b>XI. LA DESORPTION.....</b>	<b>48</b>

### **CHAPITRE III : CARACTERISATION DES ADSORBANTS UTILISEES**

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>49</b>
<b>I.    TEXTURE DES ADSORBANTS UTILISEES.....</b>	<b>49</b>
<b>II.   COMPOSITION CHIMIQUE DES ADSORBANTS ARGILEUX.....</b>	<b>50</b>
<b>III.  ANALYSE PAR DRX.....</b>	<b>53</b>
<b>IV.   ANALYSE PAR INFRA ROUGE.....</b>	<b>55</b>
<b>V.    SURFACE SPECIFIQUE DE LA DIATOMITE.....</b>	<b>58</b>
<b>VI.   ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : ATG.....</b>	<b>58</b>
<b>VII.  LE POINT DE CHARGE ZERO.....</b>	<b>59</b>

CONCLUSION.....	61
-----------------	----

## CHAPITRE IV : ADSORPTION DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES ET REGENERATION DE LA DIATOMITE

### PARTIE I : ADSORPTION DU TOLUENE PAR LA DIATOMITE MODIFIEE PAR LA CELLULOSE

INTRODUCTION.....	62
I. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE L'ADSORPTION DU TOLUENE.....	63
I.1. Effet du temps de contact sur l'adsorption du toluène.....	63
I.2. Effet de la concentration initiale du toluène.....	64
I.3. Effet du pH sur l'adsorption du toluène.....	65
I.4. Effet de la température sur l'adsorption du toluène.....	66
II. LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....	67
III. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	69
IV. ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	70
V. ETUDE COMPARATIVE.....	71
CONCLUSION.....	72

### PARTIE II : ADSORPTION DES METAUX LOURS PAR LA DIATOMITE ET LA PLYGORSKITE

INTRODUCTION.....	73
I. LES PARAMETRES INFLUENT L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS...	
I.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption des métaux lourds.....	73
I.2. Effet du pH sur l'adsorption des métaux lourds.....	76
I.3. Effet de la température sur l'adsorption des métaux lourds.....	78
II. DETERMINATION DE L'ORDRE DE REACTION.....	78
III. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	80
IV. ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	82

CONCLUSION.....	83
-----------------	----

**PARTIE III : ADSORPTION DES COLORANTS CATIONIQUES ET ANIONIQUES  
PAR LES BILLES DE DIATOMITE**

INTRODUCTION.....	84
-------------------	----

I. LES PARAMETRES OPTIMALES POUR L'ADSORPTION DES COLORANTS .....	84
--	----

I.1. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.....	84
---	----

I.2. Effet du pH sur l'adsorption des colorants.....	88
--	----

I.3. Effet de la température sur l'adsorption des colorants.....	89
--	----

II. DETERMINATION DE L'ORDRE DE REACTION.....	90
---	----

III. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	92
---------------------------------------	----

IV. ETUDE THERMODYNAMIQUE.....	93
--------------------------------	----

CONCLUSION.....	95
-----------------	----

**PARTIE IV : REGENERATION DE LA DIATOMITE**.....95

CONCLUSION GENERALE.....	96
--------------------------	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	100
----------------------------------	-----

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1.</b> Structure chimique du bleu de méthylène.....	12
<b>Figure I.2.</b> Structure chimique du rouge Congo.....	12
<b>Figure I.3.</b> Mécanisme d'adsorption.....	17
<b>Figure I.4.</b> Les quatre types d'isothermes.....	17
<b>Figure I.5.</b> Formation de la diatomite.....	22
<b>Figures I.6.</b> La roche de diatomite de couleur claire.....	23
<b>Figure II.1.</b> Le toluène .....	30
<b>Figure II.2.</b> CuCl <sub>2</sub> (poudre) .....	30
<b>Figure II.3.</b> (NH) <sub>4</sub> Ni(SiO) <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O (poudre).....	30
<b>Figure II.4.</b> Le rouge Congo .....	31
<b>Figure II.5.</b> Bleu de méthylène.....	31
<b>Figure II.6.</b> La diatomite utilisée.....	32
<b>Figure II.7.</b> Formation de diatomite-Cellulose.....	34
<b>Figure II.7.</b> La diatomite et la palygorskite.....	35
<b>Figure II.9.</b> Modification de la diatomite par l'alginate de sodium et le charbon actif (forme de billes).....	35
<b>Figure II.10.</b> Appareillage (ATG).....	39
<b>Figure II.11.</b> Cinétique d'adsorption.....	45
<b>Figure III.1.</b> Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des adsorbants à base de diatomite.....	50
<b>Figure III.2.</b> DRX de la diatomite (avant et après purification) et de palygorskite...	54
<b>Figure III.3.</b> Spectre IR des adsorbants utilisés.....	57
<b>Figure III.4.</b> Analyse thermogravimétrique des adsorbants à base de diatomite....	59
<b>Figure III.5.</b> Détermination du pH <sub>Z</sub> de la diatomite.....	61
<b>Figure IV.1.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption du toluène par (a) la diatomite naturelle et (b) la diatomite modifiée (temps d'équilibre =180 min, pH=6, T=22°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g).....	64

<b>Figure IV.2.</b> Effet de la concentration initiale du Toluène (temps d'équilibre =180 min, pH=6, T=22°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g).....	65
<b>Figure IV.3.</b> Effect du pH sur l'adsorption de toluene ( $C_0$ (toluene) = $3.10^{-3}$ mol/L, Temps d'équilibre=180 min, T=22°C, vitesse d'agitation=150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g).....	66
<b>Figure IV.4.</b> Effet de la température sur l'adsorption du toluène par la diatomite naturelle et la diatomite modifiée (temps d'équilibre =180 min, pH=6, C= $3.10^{-3}$ mol/L, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g).....	66
<b>Figure IV.5.</b> Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du toluène par la diatomite (naturelle et modifiée).....	69
<b>Figure IV.6.</b> Pourcentage d'élimination du toluène par la cellulose, la diatomite naturelle et la diatomite modifiée (temps d'équilibre =180 min, pH=6, T=22°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g ).....	72
<b>Figure IV.7.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption de $Cu^{2+}$ and $Ni^{2+}$ par la diatomite et le palygorskite (m adsorbent=0.5g, v=300rpm, T=25°C, $pH_{Cu^{2+}}=4$ , $pH_{Ni^{2+}}=7$ ).....	74
<b>Figure IV.8.</b> Pourcentage d'élimination de $Cu^{2+}$ and $Ni^{2+}$ par la diatomite et le palygorskite (m adsorbent=0.5g, v=300rpm, T=25°C, $pH_{Cu^{2+}}=4$ , $pH_{Ni^{2+}}=7$ ).....	76
<b>Figure IV.9.</b> Effet du pH sur l'adsorption de $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$ par diatomite et le palygorskite (m adsorbent=0.5g, v=300rpm(m adsorbent=0.5g, v=300rpm, T=25°C, $C_{Ni^{2+}}=80$ mg/L, $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L).....	77
<b>Figure IV.10.</b> Effet de la Température sur l'adsorption du $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$ par la diatomite et la palygorskite(m adsorbent=0.5g, v=300rpm(m adsorbent=0.5g, v=300rpm, T=25°C, $C_{Ni^{2+}}=80$ mg/L, $C_{Cu^{2+}}=100$ mg/L, $pH_{Cu^{2+}}=4$ , $pH_{Ni^{2+}}=7$ ).....	78
<b>Figure IV.11.</b> Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$ par la diatomite et la palygorskite.....	79
<b>Figure IV.12.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants .....	86
<b>Figure IV.13.</b> Pourcentage d'élimination du bleu de méthylène et du rouge Congo.....	88
<b>Figure IV.14.</b> Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge Congo .....	89
<b>Figure IV.15.</b> Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge de Congo.....	90

**Figure IV.16.** Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption des colorants par les billes de diatomite naturelle et les billes de diatomite modifiée..... 91

**Figure IV.17.** Taux d'élimination des polluants organiques et inorganiques par la diatomite régénérée..... 96

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau I.1** : Les propriétés physico-chimiques et biologiques de quelques hydrocarbures..... 7

**Tableau I.2** : Composition chimiques de diatomite de différentes origines..... 25

**Tableau III.1** : Compositions chimiques de la diatomite et de palygorskite..... 52

**Tableau III.2** : Valeurs de  $\Delta pH$ ..... 60

**Tableau IV.1** : Paramètres de modèles cinétiques de l'adsorption du toluène..... 68

**Tableau IV.2** : Paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Toluène..... 70

**Tableau IV.3** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Toluène..... 71

**Tableau IV.4** : Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption de  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ ..... 80

**Tableau IV.5**: Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du  $Cu^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite..... 82

**Tableau IV.6**: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de  $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite..... 83

**Tableau IV.7**: Paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption des colorants..... 92

**Tableau IV.8**: Les paramètres de Langmuir et Freundlich de l'adsorption des colorants par les billes de la diatomite naturelle et modifiée..... 93

**Tableau IV.9**: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants par les billes de la diatomite naturelle et modifiée..... 94

## INTRODUCTION GENERALE

L'eau est considérée comme une substance aux propriétés spécifiques et uniques. Aujourd'hui, et suite à l'augmentation démographique, la forte industrialisation et le développement intensif de l'agriculture, les ressources en eau potable sont fortement réduites [1]. De ce fait, la question de l'eau est devenue l'une des problématiques les plus stratégiques de notre temps et les plus difficiles parce qu'elle est associée directement à la vie. Sa protection est alors un pilier du développement durable, qui présente un enjeu majeur pour notre avenir. Actuellement, nous sommes devant une croissance alarmante de la pollution de notre milieu naturel par des diverses composés organiques ou inorganiques. Généralement les substances chimiques contenues dans les eaux ne sont pas biodégradables et l'absence de technique de traitement provoque leurs accumulations dans le cycle de l'eau [2]. De ce fait, la pollution des eaux, devient un fléau universel qui entraîne la diminution de sa qualité et la dégradation de l'environnement et constitue une menace pour la santé publique. Cette pollution est due essentiellement au rejet industriel de composés chimiques (hydrocarbures, métaux lourds, colorants, ...). A cause de leur toxicité, ces molécules sont considérées comme dangereuses pour la santé de l'homme et le milieu naturel. L'impact de ces effluents est très néfaste. Pour cela, elle suscite un intérêt partout dans le monde de la part de divers opérateurs.

La Tunisie, un pays du sud de la Méditerranée, où les ressources en eau constituent l'un des biens environnementaux les plus menacés. Les rejets domestiques et industriels représentent la source majeure de la pollution de l'eau en Tunisie. Selon une étude faite récemment dans la région de Sfax (Sud Tunisien), les principaux sites de pollutions sont les bassins d'évaporation des margines, l'embouchure du canal de Sidi Salem, le nouveau port de Sidi Salem et le port de commerce de Sfax [3]. Les résultats des analyses réalisées sur l'eau et les sédiments dans le port de pêche, par exemple, ont montré des niveaux élevés d'hydrocarbures dans les sédiments (5.48g/kg) et des teneurs en cuivre (3 fois supérieur à la normale), cadmium (2 fois la normale) et zinc (3 fois la normale) [4].



Devant tous ces observations, une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être. La tâche des spécialistes aujourd'hui consiste alors à appliquer des techniques connues afin de résoudre ce problème d'une façon simple, rapide et économique. Différentes méthodes ont été utilisées pour traiter les effluents industriels (coagulation/floculation, échange d'ions, nanofiltration membranaire, oxydation électrochimique et l'ozonation catalytique ...)[5]. Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption liquide/solide est reconnue comme la technique la plus simple, rapide et efficace pour les traitements des eaux [6]. Elle a fait l'objet de nombreuses études en utilisant plusieurs adsorbants et celui le plus connu est le charbon actif. Cependant, l'utilisation de charbons actifs présente des inconvénients liés principalement à leurs couts relativement élevés. Ainsi la recherche des adsorbants bon marché aussi performants que les charbons actifs commerciaux retiennent aujourd'hui l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés figurent les déchets d'origine aquatique tels que : les algues marines, les biomasses microbiennes, les herbiers posidonie, la chitine, le chitosane, etc [7-9]. La diatomite est considérée, un adsorbant peu couteux, efficace et trop utilisé dans le domaine d'adsorption grâce à ses propriétés spécifiques [10].

Dans ce contexte, nous pouvons situer notre travail qui repose sur la valorisation de la diatomite qui est considérée comme un matériau local et très abondant obtenu de Gafsa (sud Tunisien). Ce matériau a été utilisé dans son état naturel et modifié pour la rétention de polluants organiques et inorganiques. Notre travail consiste à mener des expériences d'adsorption en système batch. Pour cela nous avons effectué une étude expérimentale cinétique et thermodynamique d'adsorption en étudiant l'effet de certains paramètres importants influençant le pouvoir adsorbant du matériau utilisé. La régénération de la diatomite après le mécanisme d'adsorption a été aussi faite pour déterminer le nombre de cycle adsorption-désorption.

L'objectif de notre étude est de :

- ❖ Faciliter le mode de traitement des eaux contaminées par des divers polluants.

- ❖ Améliorer la qualité et le rendement du traitement des eaux en améliorant les propriétés adsorbantes du support (modification de la diatomite).
- ❖ Sauvegarder l'environnement.

Afin de bien traiter notre sujet nous avons divisé le manuscrit en quatre chapitres : Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique dans laquelle nous donnons des généralités sur la pollution de l'eau et les différents types de polluants organiques et inorganiques considérés dans cette étude. Nous présentons de plus la théorie du mécanisme d'adsorption et ainsi que les caractéristiques de la roche de diatomite. Dans le deuxième chapitre nous présentons la procédure expérimentale et les matériaux utilisés pour la modification de la diatomite et les expériences de l'adsorption. Nous avons consacré le troisième chapitre à la caractérisation de l'adsorbant utilisé dans cette étude expérimentale dans ses différents états (naturelles et modifiées). Le chapitre quatre présente les différents résultats de l'adsorption obtenus ainsi que leurs discussions.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale, et par une présentation des perspectives qui ont été identifiées à long terme.



# **CHAPITRE I**

## **SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**



## INTRODUCTION

Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique, dans laquelle, nous allons démontrer l'intérêt de nos travaux. La présentation de différents polluants organiques et inorganiques ainsi que leurs influences sur la qualité de l'eau nous permettent de mettre en valeur l'importance de la technique d'adsorption liquide /solide. Pour ce faire, une présentation détaillée du mécanisme d'adsorption sera expliquée ainsi que l'importance de l'utilisation d'un adsorbant naturel et peu coûteux. Le choix de l'adsorbant représente un facteur important dans le processus de l'adsorption, pour cela, le chapitre conclura par l'explication du choix de la diatomite dans notre étude en se basant sur ses origines, ses caractéristiques spécifiques et son rôle dans la réduction des polluants émis dans l'environnement.

### I. LES PRINCIPAUX TYPES DES POLLUANTS DANS L'ENVIRONNEMENT

Toutes les substances qui se trouvent en énorme quantité, au mauvais endroit et moment, peuvent être considérée comme des polluants [11]. Le polluant est un altéragène chimique, physique ou biologique qui est au-delà d'un certain seuil, et qui développe des impacts nuisibles sur l'écosystème ou l'environnement [12]. La contamination de l'environnement peut être par la pollution atmosphérique qui est définie comme « la présence de polluants dans l'air, résultant des activités synthétiques ou naturelles ». On peut distinguer aussi la pollution de l'eau et du sol qui peut s'effectuer par des rejets industriels de substances chimiques. Les problèmes de résidus dans l'eau, les légumes, les fruits...sont aussi mis en évidence. L'exposition aux polluants se caractérise donc par plusieurs voies, ces substances pouvant pénétrer dans l'organisme par le contact cutané, par l'ingestion et par l'inhalation.

La pollution chimique peut être engendrée par les rejets de produits chimiques d'origine naturelle, domestique ou industrielle. Ces polluants peuvent être classés en deux catégories qui sont et les micropolluants chimiques organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, colorants...) et les micropolluants chimiques inorganiques (métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure, l'arsenic...).

## I.1. LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

### I.1.1. Présentation générale

Les hydrocarbures aromatiques sont appelés aussi arènes, tiennent leurs noms « aromatiques » du fait qu'on peut les trouver dans certaines plantes odorantes (pin, l'eucalyptus, le thym ou la menthe) [13]. Ce sont des composés insaturés qui ont une structure moléculaire comprend au moins un cycle qui possède une alternance formelle de liaison de carbone (simple ou double) et ils respectent le principe physique de l'aromaticité. Leurs atomes de carbone forment des structures cycliques et planes, possédant  $(4n+2)$  électrons délocalisés. La production de ces composés se fait principalement par le raffinage de pétrole et la distillation des goudrons de houille [14].

### I.1.2. Propriétés, classification et usages

Les hydrocarbures aromatiques sont des liquides incolores qui ont une odeur relativement forte et qui sont volatils à température ambiante [15]. Généralement, ils sont un peu solubles dans l'eau mais miscibles aux huiles et aux solvants organiques [16]. Ils sont tous facilement inflammables comme le toluène (point d'éclair 4°C). De plus, ils sont susceptibles d'accumuler les charges électrostatiques.



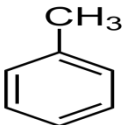

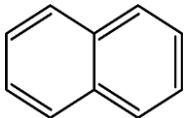

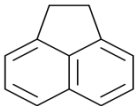

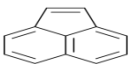

Les hydrocarbures sont regroupés en hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les HAM sont des composés constitués d'un seul cycle comportant un noyau central. Le benzène, par exemple, est considéré comme l'hydrocarbure monocyclique le plus simple ( $C_6H_6$ ). La configuration aromatique de six atomes de carbone est nommée cycle benzénique; chaque atome de carbone du cycle hexagonal possède 4 électrons de valence qu'il partage avec le système. On appelle dérivés benzéniques les HAM à noyau benzénique possède plus d'un substituant, leur répartition spatiale est la cible d'une nomenclature spéciale, et on répartit les composés dans les différents groupes, ortho, méta et para en fonction de la position respective de chaque groupe: toluène, phénol...

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des molécules stables constituées par des atomes de carbones et d'hydrogènes qui forment au moins deux cycles aromatiques (constitués de deux ou plusieurs noyaux benzéniques). Les HAP sont considérés légers ou à faible poids moléculaires lorsque le nombre de cycles ne dépassent pas trois, au-delà de trois cycles, ils deviennent des HAP lourds ou à poids moléculaires élevés. Ils possèdent des caractéristiques toxicologiques et physico-chimiques différentes, et leurs propriétés physiques varient selon leur structure et leur masses moléculaires [17]. Les propriétés physico-chimiques et biologiques de quelques hydrocarbures sont présentées dans le tableau I.1.

Depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle les hydrocarbures aromatiques sont largement utilisés comme des solvants pour former de vernis aux encres et peintures grâce à ses propriétés spécifiques. Ils peuvent être utilisés aussi pour la synthèse de produits agrochimiques. Par exemple, le toluène mélangé avec du benzène et l'xylène sert à élever l'indice d'octane dans les carburants [18].

Pour les HAP, ils sont utiles dans plusieurs domaines, le naphthalène, par exemple, est souvent utilisé comme un produit chimique intermédiaire dans la fabrication d'anhydride phtalique [19].

**Tableau I.1 :** Les propriétés physico-chimiques et biologiques de quelques hydrocarbures

	Composés	Formule Brute	Structure chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/L)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)	Précautions
Les HAM	Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78,1118	1,79	5,5	80,1	 H225, H304, H315, H319, H340, H350, H372
	Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92,1384	0,53	-95	110,58	 H225, H304, H315, H336, H361d, H373
Les HAP	Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		128,705	0,032	80,2	217,96	 H302, H351, H410, P273, P281, P501
	Acénaphène	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		154,2078	0,039mg	93,4	279	 H315, H319, H335, H410, P261, P273, P305, P338, P351, P501,
	Acénaphthylène	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>		152,52	0,016	91,8	280	 H302, H315, H319, H335, P261, P305, P338, P351

### **I.1.3. Sources d'émission**

Les sources de rejet principales des hydrocarbures dans l'environnement sont les feux de forêt, l'utilisation du bois comme combustible, l'incinération des déchets, les et l'industrie pétrochimique [20].

Les HAP proviennent essentiellement de la combustion incomplète des matières organiques. Ils sont surtout d'origine anthropique mais ils peuvent aussi être présents dans l'environnement de façon naturelle par l'intermédiaire des feux des forêts ou des volcans [21].

### **I.1.4. Toxicité**

Les propriétés toxicologiques et les caractéristiques des hydrocarbures aromatiques présentent des caractéristiques qui sont considérés communes et plus ou moins marqués selon la substance. Les effets communs des HAM sont l'irritation de la peau et les muqueuses en cas d'une seule exposition ou d'une exposition répétée [22]. Dans le cas d'une exposition à des concentrations élevées, ils peuvent provoquer des troubles neurologiques très aigus. Cette encéphalopathie se traduit par des troubles de mémoire et de comportement d'aggravation. Les hydrocarbures aromatiques sont des molécules biologiques actives et une fois accumulés dans les tissus organiques, ils peuvent provoquer des différents problèmes [23]. Certain parmi eux, comme le toluène, peut entraîner des troubles de l'audition et provoque des lésions des cellules auditives. Ils peuvent provoquer, de plus, une diminution de l'hémoglobine ainsi que des leucocytes totaux au niveau de la circulation sanguine [24].

## **I.2. LES METAUX LOURDS**

### **I.2.1. Généralités**

On appelle un métal lourd tout élément métallique possède une masse volumique dépasse  $5 \text{ g / cm}^3$  [25]. Ils sont présents souvent dans l'environnement sous forme de traces. Certains métaux sont nécessaires à l'organisme et d'autres n'ont pas de fonction biologique. Par contre, selon la définition historique, il n'existe que trois métaux lourds : le mercure, le plomb et le cadmium. On peut aussi définir les métaux lourds selon la classification périodique des éléments qui identifie comme métaux lourds tous



les éléments comprennent entre le cuivre (Cu) et le plomb (Pb). Enfin, certains les définissent comme tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période de la classification périodique.

## **I.2.2. Propriétés des métaux lourds**

### **I.2.2.1. Propriétés physico-chimiques**

Les métaux lourds sont très électropositifs et ils donnent des cations métalliques à charge variable par une perte d'électrons. Ces cations métalliques ont des densités de charge élevées et un caractère électrophile. De plus, ils peuvent former des ligands ioniques en donnant des complexes stables.

### **I.2.2.2. Propriétés physiologiques**

Certains métaux lourds, tels que Cu, Ni, Mn, Zn, Fe et Co, sont nécessaires aux organismes vivants, ils sont considérés comme des oligo-éléments obligatoires pour la nutrition des plantes. Ces éléments interviennent dans les réactions biochimiques (l'hydrolyse ou l'oxydoréduction) et dans les réactions métaboliques.

Les oligo-éléments sont généralement présents dans les aliments et leur absence peut provoquer une carence remarquable, cependant l'augmentation de leur concentration est nocive. Par contre, il y'a des éléments (Ca, Pb, Mg) qui n'ont que des effets toxiques [26].

### **I.2.3. Source d'émission**

La chimie, la sidérurgie, la métallurgie, le traitement de surfaces, les tanneries, les teintureries, le verre, la photographie, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel la fabrication, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, la circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc sont les principales industries de rejets [27].

En générale, l'élimination des polluants passe par des étapes de processus, alors que la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement. Pour le cas des métaux lourds, pour les éliminer, il est nécessaire de les rendre solubles. Ils sont émis sous forme de fines particules et peuvent transportés par le vent et se disséminent dans les sols et l'eau ce qui permet de contaminer la faune et la flore et ce qui explique leur présence dans la chaîne alimentaire. De plus, l'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau, peuvent répandre des traces de ces éléments dans

l'environnement. Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine participe à la diffusion des métaux lourds dans l'environnement.

#### **I.2.4. Toxicité**

La toxicité des métaux lourds dépend essentiellement de la forme chimique sous laquelle il existe. Le fait, qu'ils forment des ligands, ces éléments métalliques ont les caractéristiques toxiques. Cette toxicité dépend de la concentration des ions libres, de l'élément et de la concentration totale de métal ou de son complexe.

De plus, les métaux lourds sont des éléments non biodégradables [28]. Ils sont toxiques même à une faible concentration à cause de leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et se concentrer le long des chaînes trophiques [29,30]. Les métaux lourds sont cancérigènes et ses effets toxiques concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Le cuivre, par exemple, peut être l'origine de nombreuses maladies et son inhalation est liée essentiellement à une augmentation du cancer du poumon [31]. Le nickel, aussi est reconnu comme le polluant le plus récalcitrant. Il n'est pas biodégradable et il peut causer une dermatite, une sensibilisation allergique et une détresse respiratoire [32].

### **I.3. LES COLORANTS**

#### **I.3.1. Généralités**

Un colorant est un élément qui possède, outre que sa couleur propre, la propriété de teindre résultant d'une affinité entre la fibre et le colorant [33]. Cependant l'affinité du colorant pour la fibre est développée essentiellement pour les colorants qui ont un caractère acide et basique. Ces caractéristiques spécifiques augmentent la persistance des colorants dans l'environnement et deviennent peu disposés pour la dégradation.

D'autre part, les matières colorantes ont, généralement, la capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. En 1876, Witt confirmait que la transformation de la lumière blanche en colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes « chromophores ». Plus ce groupe de chromophores a une facilité à donner un électron, plus la couleur est devenue plus claire. Cette couleur peut être plus intense ou même se changer par un autre groupe d'atomes appelés « auxochromes ».

En générale, les colorants se diffèrent par des combinaisons d'orbitales moléculaires. Les colorants consistent alors à un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjugués [34].

### **I.3.2. Classification des colorants**

Selon les industries, la classification des colorants se fait selon leurs structures chimiques et leurs méthodes d'utilisation (papier, textile, cuire, matières plastiques, ...):

#### **I.3.2.1 Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique est basé essentiellement sur le groupe chromophore. On peut distinguer les colorants azoïques qui ont pour groupe chromophore  $-N=N-$ . Ils existent aussi les mono-azoïques, biazoïques et polyazoïques. Selon l'INRS (2004), ce type de produits représente 50% de production mondiale des colorants. Le deuxième type de colorants est les colorants ambraquinoniques, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges par leur nuance bleu et turquoise. Le groupe chromophore de ce type est le chromophore carbonyle  $>C=O$ . Le dernier type représente les colorants indigoïdes qui servent essentiellement à la coloration de jeans, leur structure chimique est  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ .

#### **I.3.2.2 Classification tinctoriale**

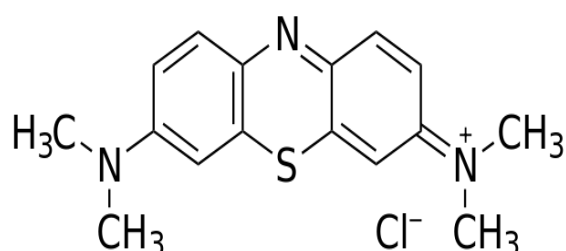
Le classement tinctorial se différencie entre les colorants par les domaines d'application. Il est basé aussi, sur la solubilité de produit dans le bain de la teinture, son affinité vers les fibres et la nature de sa fixation. On peut distinguer principalement les colorants acides (anioniques) qui sont solubles dans l'eau à cause du groupe carboxylate ou sulfonate. Ils sont capables de teindre quelques fibres acryliques (nylon, polyamide), les fibres animales (soie ou laine) en bain peu acide. L'affinité entre le colorant et la fibre est le résultat d'une liaison entre la partie sulfonique (acide) du colorant et un groupe amino de la fibre textile.

Les colorants basiques (cationiques) sont aussi solubles dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques. Les liaisons, dans ce cas, se font entre les sites cationiques de

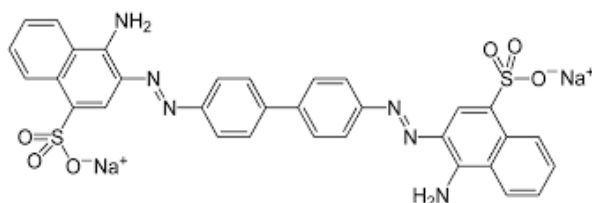
colorant et les sites anioniques de la fibre. Ce type de colorant a un intérêt avec l'apparition des fibres acryliques.

Selon le classement tinctorial, on peut distinguer, de plus, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants à mordants... Parmi les colorants, les plus connus, on peut citer le bleu de méthylène (Fig I.1) et le rouge Congo (Fig I.2). Le bleu de méthylène est appelé aussi chlorure de méthyoninium, il est un dérivé de phénothiazine et il est utilisé comme un médicament et un colorant à la fois. Le rouge Congo est une molécule diazoïque, il est un indicateur de pH et un colorant organique peu utilisé à cause de sa toxicité.

Autre que les colorants naturels, il existe des colorants synthétiques utilisés dans le domaine alimentaire et qui ont supplanté les colorants naturels. Depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle les recherches, menées, ont débouché sur la fabrication de nombreuses familles des colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels.



**Figure I.1 :** Structure chimique de bleu de méthylène.



**Figure I.2 :** Structure chimique de rouge Congo

### I.3.3. Problèmes environnementaux

La principale contamination environnementale par les colorants se pose par les industries des textiles par les quantités des eaux rejetées et leur charge chimique. D'autres points importants qui sont la consommation élevée d'énergie, les déchets solides, les émissions dans l'atmosphère ainsi que les odeurs qui représentent des nuisances dans certains traitements. Habituellement, les émissions dans l'atmosphère sont contrôlées et captées à la source elle-même dans plusieurs pays alors que ce n'est pas le cas pour les émissions dans les eaux [35].

En générale, les effluents contenant des colorants sont supposés être une préoccupation importante en raison des effets néfastes. De plus, certains colorants sont toxiques, cancérigènes et mutagènes ; ils constituent une menace sérieuse pour la santé humaine [36,37]. Le bleu de méthylène, par exemple, est l'un des matériaux les plus répandus dans les teintures utilisées pour la peinture sur le coton et la soie [38,39]. Par contre, il a plusieurs effets nocifs, les brûlures oculaires sont l'un de ces effets, elles sont considérées comme une lésion permanente des yeux. Il peut également entraîner des problèmes respiratoires, des nausées, des vomissements, une transpiration abondante, une confusion mentale et une méthémoglobinémie [40].

## II. LES PROCEDES DE TRAITEMENTS DES POLLUANTS

La contamination de l'eau a suscité de plus en plus l'attention des chercheurs, car la plupart des composés organiques et inorganiques sont nocifs pour l'Homme et l'environnement. Donc, ces effluents industriels doivent être traités avant leur rejet. Actuellement, plusieurs techniques de traitement ont été développées pour éliminer ces polluants des eaux usées.

- ❖ *La coagulation/floculation* : c'est une procédure de traitement physico-chimique d'épuration de l'eau et de potabilisation ou le traitement d'eau usée. Son principe repose sur la difficulté de certaines particules à se décanter naturellement : les colloïdes.
- ❖ *La Nanofiltration membranaire* : c'est une technique de séparation membranaire qui permet l'arrêt sélectif des molécules de trop petite taille

( $10^0$  et  $10^{-0.5}$  nm). Cette méthode n'est pas fondamentalement différente de l'ultrafiltration ou de la microfiltration.

- ❖ *L'échange d'ions* : Les échangeurs d'ions sont des macromolécules insolubles (résine) comportant des groupements ionisables ayant la propriété d'échanger de façon réversible, certains de leurs ions, au contact d'autres ions provenant d'une solution. Son principe consiste à échanger le cation central d'un complexe pour en former un autre, dont la stabilité dépend des conditions opératoires. L'échange d'ion est utilisé pour traiter des eaux industrielles contenant essentiellement des métaux lourds avant leur rejet.
- ❖ *L'adsorption* : C'est un phénomène de surface par lequel des ions, des atomes ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou même solide. Elle est utilisée pour l'élimination des polluants organiques ou inorganiques.

Toutes ces méthodes permettent d'éliminer les différents types de polluants ou de réduire leur concentration, cependant, elles présentent toujours des inconvénients, tels que la production de grandes quantités de sous-produits toxiques et cancérigènes, beaucoup d'énergie et leur coût très élevé. Alors que, l'adsorption est considérée comme étant un procédé économique et efficace. De nombreux adsorbants, tels que la zéolite, la silice, les coques de blé, la fibre de coco, les coquilles d'amande, les matériaux polymères naturels, etc. ont été utilisés autant qu'adsorbant naturels très efficaces.

### III.ADSORPTION LIQUIDE-SOLIDE

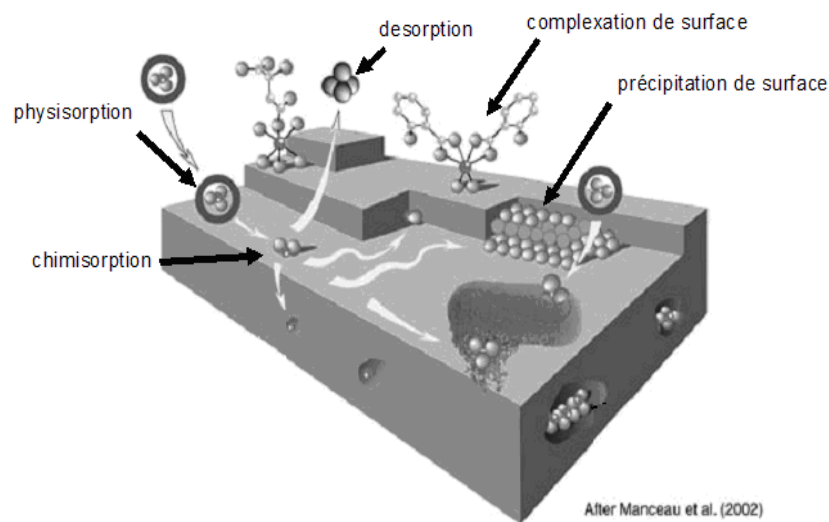
#### III.1. DEFINITION

L'adsorption liquide-solide est un phénomène définit comme étant le passage d'espèce chimique d'une phase liquide à la surface d'un solide. L'adsorption d'une espèce en solution se traduit par la variation de sa concentration à la phase solide ainsi que par la variation de sa concentration en solution. L'adsorption est le processus de rétention le plus connu et le plus étudié.

### III.2. MECANISME D'ADSORPTION LIQUIDE-SOLIDE

Les travaux réalisés sur l'adsorption liquide-solide confirment que cette technique s'effectue principalement en quatre étapes (Fig.I.3) :

- ❖ Le transfert de soluté de la solution jusqu'à la formation d'une couche limite qui entoure les particules du solide.
- ❖ La diffusion externe.
- ❖ La diffusion interne.
- ❖ La réaction d'adsorption.



**Figure I.3 :** Mécanisme d'adsorption

### III.3. QUANTITE ADSORBEE

La quantité adsorbée  $Q_{ads}$  est définie par unité de masse de solide d'adsorbant par l'expression suivante :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_t) * \frac{V}{m} \quad (I.1)$$

- $Q_{ads}$ : quantité adsorbée par unité de masse de solide adsorbant
- $C_0$ : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse
- $C_t$ : concentration finale
- $V$ : volume de solution
- $m$ : masse de solide adsorbant

### III.4. LES TYPES D'ADSORPTION

On peut distinguer deux catégories de forces attractives, ce qui permet de définir deux types d'adsorption :

- ❖ *L'adsorption physique* : c'est un phénomène réversible, qui résulte d'une attraction qui se manifeste entre les molécules de la surface l'adsorbant et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, ils comprennent les forces Wander Waals et correspondent à des énergies faibles. L'adsorption physique consiste principalement dans la condensation de molécules sur la surface du solide. Ce type d'adsorption se développe à faible température.
- ❖ *L'adsorption chimique* : c'est un phénomène qui résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant et les molécules de soluté. Ces forces provoquent un transfert d'électrons d'où la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce phénomène se développe généralement à une température élevée et met en jeu une énergie de transformation élevée.

### III.5. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est définie quand on a une variation de la concentration et la quantité adsorbé de soluté pendant une certaine durée.

#### ❖ **Modèle de pseudo-premier ordre**

L'expression de pseudo-premier ordre est donnée par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.2})$$

Ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t déterminé est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité adsorbée à un instant t.

L'intégration de cette équation est :

$$\log(q_e - q_t) = -k_1 t + \log q_e \quad (\text{I.3}) \quad [41]$$



### ❖ Modèle de pseudo-deuxième ordre

L'expression la plus utilisée est celle du pseudo-second ordre

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.4})$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = k_2 + \frac{1}{q_e} \quad (\text{I.5}) \quad [42]$$

Ou : 
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (\text{I.6})$$

### III.5.1. Les isothermes d'adsorption

#### III.5.1.1. Différents types d'isothermes d'adsorption

Giles a proposé 4 principaux types d'isothermes en 1940 (C, L, H, et S). Ces isothermes permettent de décrire l'adsorption liquide-solide, ils représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

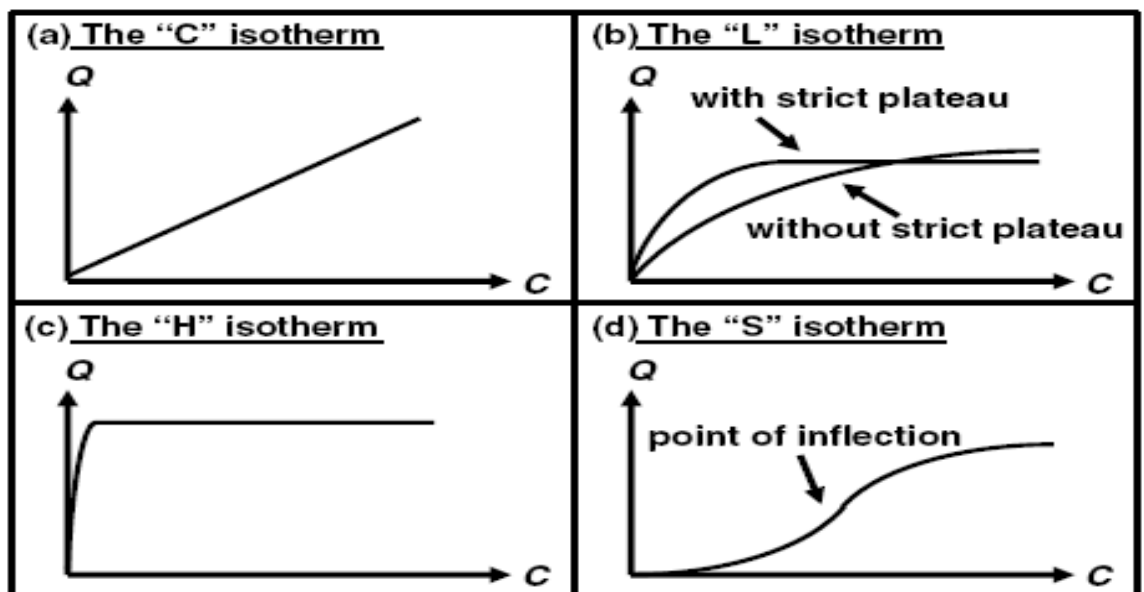


Figure I. 4: Les quatre types d'isothermes.

- ❖ La forme « C » est une droite qui passe par zéro, elle signifie que le rapport  $q_e/C_e$  (appelé coefficient de distribution  $K_d$ ) est constant.
- ❖ La forme « L » correspondrait essentiellement aux faibles concentrations en soluté. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide.
- ❖ La forme « H » est considérée comme étant un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- ❖ La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur de deux mécanismes d'adsorption au moins. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires deviennent favorisées.

### III.5.1.2. Les Modèles des isothermes

#### ❖ Modèle de Freundlich

Ce modèle est considéré comme étant le modèle le plus simple, empirique et le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec des interactions possible entre les molécules adsorbées [43].

$$q_e = K_f \cdot (C_e)^n \quad (\text{I.7})$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  :

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{I.8})$$

- $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre
- $C_e$  : concentration à l'équilibre
- $K_f$  : constante de Freundlich
- $n$  : constante (adimensionnelle) qui donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ). La constante «  $n$  »

est très souvent remplacée par «  $1/n$  » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

### ❖ Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée ( $q_m$ ), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [44].

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta \quad (\text{I.9})$$

- $q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre
- $q_m$  : la quantité adsorbée maximale
- $\theta$  : Taux de recouvrement

De plus:

$$K_L \cdot \frac{C_e}{1+K_L \cdot C_e} = \theta \quad \text{Avec } K_L : \text{ constante de Langmuir}$$

D'où:

$$K_L \cdot \frac{C_e}{1+K_L \cdot C_e} = \frac{q_e}{q_m} \quad (\text{I.10})$$

Des développements de l'équation précédente conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir.

$$\frac{1}{q_e} = \left( \frac{1}{q_m} \right) + (1/(K_L \cdot C_e \cdot q_m)) \quad (\text{I.11})$$

Ou aussi :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) + \left( \frac{C_e}{q_m} \right) \quad (\text{I.12})$$

### III.6. LES ETUDES THERMODYNAMIQUES

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption des polluants par, les expériences de dépollution doivent être réalisées en variant la température des solutions. Les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$K_c = \frac{C_a}{C_e} \quad (\text{I.13})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{I.14})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.15})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.16})$$

où:

$K_c$ : la constante d'équilibre

$C_{ads}$ : concentration de la phase d'adsorption à l'équilibre (mg / L)

$C_e$ : la concentration d'équilibre en solution (mg / L)

R: le gaz constant (KJ / mol K)

T: la température de la solution (K)

### III.7. LE PHENOMENE DE DESORPTION

Le phénomène de désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. Il correspond à la libération dans la solution des molécules préalablement adsorbées sur la phase solide. Cette étude permet de renseigner sur la réversibilité de l'adsorption des polluants et de fournir des informations sur la nature des interactions adsorbant-adsorbat.

Dans des cas, la désorption peut ne pas être complètement réversible, c'est le phénomène d'hystérésis. Ce dernier peut avoir plusieurs explications dont la diffusion un peu lente des molécules hors de la microporosité et la rétention irréversible des adsorbats à cause des interactions spécifiques avec les surfaces adsorbants.

### **III.8. UTILISATION INDUSTRIELLE DE L'ADSORPTION**

Le phénomène de l'adsorption par les solides provoque un changement de la composition du soluté. Grâce à son efficacité, cette méthode peut avoir des nombreux développements industriels.

Parmi les applications de l'adsorption les plus connus, on peut citer comme exemple deux catégories celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides. Dans les deux cas, il s'agit d'une séparation des composés chimiques. Les traitements les plus importants sont : Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique), la décoloration des jus sucrés, la purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales, la dessiccation des produits organiques industriels [45,46, 47].

### **III.9.LES ADSORBANTS**

Un bon adsorbant industriel doit répondre à un certain nombre de critères tels que sa capacité d'adsorption élevée, son efficacité, sa sélectivité élevée, la résistance physique, l'inertie chimique, son aptitude à être régénéré et son prix peu élevé.

Les principaux adsorbants utilisés industriellement sont : les argiles et terre décolorantes, les gels de silice, l'alumine et bauxite activées, le charbon actif [48, 49,50]. Tous ces adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques tels que la porosité interne, la fraction de vide externe masse volumique apparente de la couche en vrac, la masse volumique de la particule, la masse volumique vraie, la surface spécifique des pores, le rayon des pores et la capacité théorique d'adsorption.

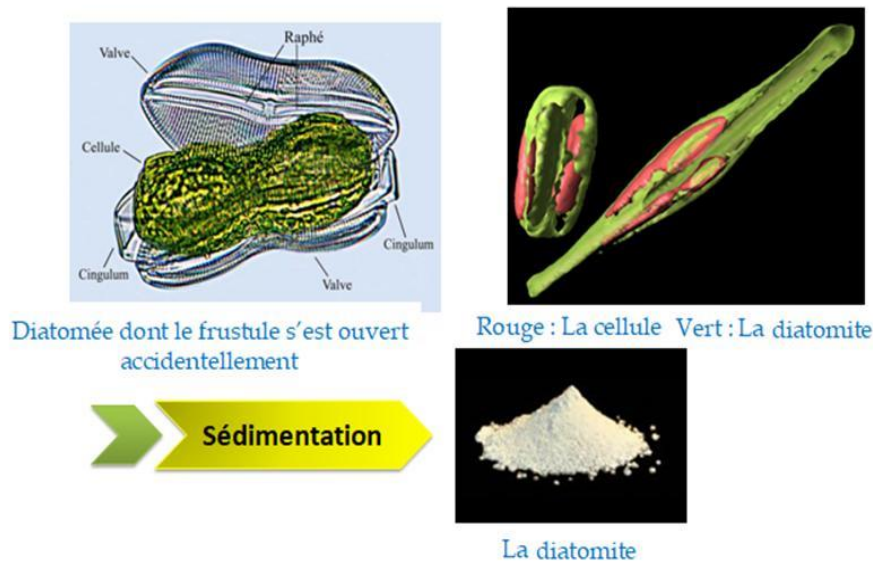
## **IV. GENERALITES SUR LA DIATOMITE**

### **IV.1 HISTORIQUE ET DECOUVERTE**

Pour bien expliquer l'histoire de la terre de diatomite, il est nécessaire de définir d'abord les diatomées. Les diatomées sont des algues jaunes ou brunes unicellulaires, appartiennent à la famille « Bascillariophyta » et présentent dans les milieux aquatiques [51]. Elles sont enveloppées totalement par une paroi externe très dure

constituée essentiellement par la silice : cette paroi nommée « frustule ». La silice qui compose le frustule est une silice biogénique qui est amorphe (n'est pas cristallisée) [52]. Ces micro-algues peuvent être libres ou fixées et peuvent vivre isolées ou en colonie. Elles représentent le constituant majeur du phytoplancton en participant à la moitié de la production primaire océanique globale [53]. Les diatomées jouent un rôle important dans la vie des écosystèmes marins et elles produisent un quart de l'oxygène.

Dans le passé, il avait une mort d'un nombre très important de diatomées qui provoque la sédimentation des minéraux qui sont des restes fossilisés qui ont une couleur blanche ou peut être pilée, c'est la diatomite. La terre de diatomite a été découverte vers 1836-1837 par Pierre Kasten à Lüneburg (nord d'Allemagne). Au début ils ont pensé que c'est du calcaire qui a été trouvé et qui pourrait être utilisé comme engrais.



**Figure I.5 :** Formation de la diatomite.

## IV.2. DEFINITION

La roche de diatomite est désignée par plusieurs synonymes tels que : Kieselguhr, tellurien, tripoli, terre d'infusoires ou terre pourrie [54]. C'est une roche siliceuse formée essentiellement par l'accumulation de carapaces de diatomées. Elle a une couleur claire qui varie du gris clair au bleu-vert, voire au blanc, en fonction du degré d'humidité et des impuretés qui y sont contenues (composés organiques, argile, ...) (Figure I.6).



Figure I.6 : Une roche de diatomite de couleur claire.

## IV.3. CARACTERISTIQUES, COMPOSITIONS ET DOMAINE D'UTILISATION

Les propriétés importantes des diatomites sont liées à leurs structures physiques. La diatomite se compose généralement d'une quantité importante de dioxyde de silicium  $\text{SiO}_2$  (jusqu'au 97%) [55], elle a une structure extrêmement poreuse, une faible densité (entre 0,2 à 0,3, ou 200 à 300  $\text{Kg}/\text{m}^3$ ), un faible coefficient de conductivité, une grande surface spécifique et une perméabilité très élevée [56]. Des différentes techniques ont été utilisées pour bien caractériser la diatomite : fluorescence X (FX),

Microscopie électronique à balayage (MEB), La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), diffraction des rayons X (DRX) et BET. Plusieurs études confirment que la diatomite est constituée principalement de silice ainsi que d'autres sels minéraux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ...) venant des impuretés de différents types d'argile (kaolinite, montmorillonite, palygorskite...) (Tableau I.2). Cette quantité élevée de silice a été confirmée par le spectre infrarouge (IR) des diatomites de différentes origines. En général, les pics les plus remarquables de cette roche sont à 480 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à une vibration asymétrique de Si -O-Si et le pic autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration du O-H venant de l'eau adsorbée par la roche [57]. De plus, des analyses par microscope électronique à balayage ont montré que la diatomite a une structure intégrée avec de nombreux pores sur sa surface ce qui confirme la grande porosité de ce matériau.

Grace à ses propriétés physiques et chimiques, la diatomite a attiré l'attention des chercheurs et elle a été appliquée dans plusieurs domaines. La première utilisation de la diatomite a été faite par Alfred Nobel pour faire de la dynamite et Wilhem Berkefeld pour développer des bougies filtrantes. De nos jours, l'utilisation de la diatomite est intensivement développée, elle est utilisée dans les industries alimentaires comme agent de filtration des liquides (la filtration d'eau, des jus d'extraction des sucreries, du vin et de l'huile). D'autre part, et grâce à la silice ultra fine et amorphe, elle est utilisée comme source de silice réactive. Elle est utilisée aussi comme charge dans les peintures et les plastiques. La diatomite est utilisée de plus comme un bon adsorbant.



Tableau I.2 : Compositions chimiques de diatomite de différentes origines.

Origines	Compositions									
	Si <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O	LOI
Istanbul-Turquie	92,8	4,2	1,5	-	-	-	0,6	0,3	-	0,5
Tainan-Taiwan	92	3,3	1,3	-	-	-	-	-	-	-
Guangdong-chine	90,1	-	0,3	0,4	-	-	0,5	0,2	-	8,5
Zhengzhou-chine	89,1	2,5	1,8	-	1,5	-	-	1	-	4,5
Egypte	83,6	4,24	1,07	-	-	-	6,17	-	-	4,86
Chine	82,95	5,75	1,41	0,69	0,06	0,06	0,24	0,21	-	7,93
Gafsa-Tunisie	76,8	3,66	1,49	-	1,45	0,26	6,61	1,42	-	-
Turquie	76,5	7,25	3,85	0,5	0,45	0,85	-	-	-	-
Al- Azraq-Jordanie	75,57	9,79	5,08	-	6,15	0,62	1,39	0,24	-	4,86
Jordanie	72,5	11,42	5,81	-	7,21	0,69	1,48	0,25	-	-
Algérie	72,1	5,3	3,8	0,37	0,65	0,54	7,2	2,6	-	0,64
Maroc	72	7,3	4,3	-	1,8	1,2	10	1	-	7,44
Jordanie	72	11,42	5,81	-	7,21	-	1,48	-	-	2,4
Suiaho-chine	71,35	13,26	5,5	0,08	6,7	0,11	1,94	0,15	-	-
Mexique	70,38	13,52	3,37	-	0,17	0,3	0,66	0,42	-	0,91
Caldin est Turquie	69,7	11,5	0,65	0,65	0,8	1	-	-	-	11,18
Chine	65	1,75	4,8	-	0,5	-	1,1	-	-	15,3

#### IV.4. MODIFICATION DE LA DIATOMITE

La modification de la surface de diatomite peut s'effectuer par plusieurs méthodes. La purification se fait généralement dans une solution acide comme le HCl à fin d'éliminer les impuretés et de rendre la diatomite plus inerte [58]. Dans le but d'améliorer la capacité de filtration de diatomite, il est nécessaire de la calciner de à 1000 °C. Récemment, la diatomite est intensivement utilisée dans le domaine d'adsorption, l'absence des groupes OH sur la surface de diatomite a un effet négatif sur sa capacité d'adsorption, pour cela des chercheurs ont choisi de réactiver la surface de la diatomite en se basant sur un traitement par le NaOH ou par les oxydes métalliques (l'oxyde de manganèse, l'oxyde de magnésium ...) [59,60]. Malgré que les oxydes métalliques bloquent les pores de la diatomite, ils permettent d'augmenter sa capacité d'adsorption grâce à la présence du groupement OH à la surface (surface plus réactive). La diatomite modifiée par la chaux et le sulfate d'aluminium a été utilisée comme un adsorbant pour éliminer les polluants contenant dans une solution aqueuse, cette modification a entraîné une transplantation du groupe hydroxyle d'aluminium sur la surface de la diatomite et a provoqué une élimination très élevée des polluants par la procédure de chimisorption [61]. Une nouvelle diatomite a été développée en 2008 par le ferrihydrite par Xiong [62,63]. Cette modification a été très efficace pour bien éliminer le phosphore. Dans la même année, des nouveaux inorganiques (ICM) ont été préparés en mélangeant une diatomite naturelle algérienne avec un charbon de bois de pin. Les résultats obtenus ont clairement montré que la quantité importante de carbonates de calcium présents dans la diatomite naturelle a disparu de la nouvelle ICM après le chauffage et l'attaque chimique [64]. D'autre part, plusieurs modifications ont été effectuées pour synthétiser des nouveaux composés à partir de la roche de diatomite, par exemple, l'utilisation de  $\gamma$ -tridymite et  $\beta$ -cristobalite au lieu du  $\beta$ -quartz dans la synthèse d'hydrothermale a permis d'obtenir de l'hydromonosilicate de calcium rapidement à des basses températures [65], l'hydrosilicate de calcium a été obtenu à partir de la diatomite arménienne [66], un composite diatomite-TiO<sub>2</sub> a été synthétisé pour la photo-dégradation du bisphénol-A dans l'eau [67].

#### IV.5. CONSIDERATIONS DE SECURITE

La toxicité de la diatomite est liée essentiellement à la silice amorphe et quelques silices cristallines. Généralement l'inhalation de silice cristalline est considérée nocive pour les poumons, comme il peut provoquer la silicose, par contre la toxicité de la silice amorphe est très faible, mais une inhalation prolongée peut entraîner des modifications dans les poumons. Une étude a confirmé que les travailleurs exposés à la diatomite naturelle pour 5 ans et plus n'avaient pas une modification significative de poumon en contrepartie 40% de ceux qui ont été exposé à la forme cristalline avaient une pneumoconiose.

Aux États-Unis, l'Administration de la Sécurité et Santé au Travail (OSHA) a réglementées la teneur en silice cristalline de diatomite et il existe des lignes directrices de la quantité maximale autorisé qui est 1% et dans l'air à proximité de la zone de respiration des travailleurs ( $6 \text{ mg/m}^3$ ). Actuellement, les travailleurs utilisent de protection des voies respiratoires quand la quantité de silice utilisée dépasse celle autorisée.

#### CONCLUSION

Cette synthèse bibliographique a abordé, la production, les propriétés physico-chimiques, le domaine d'application et la toxicité des hydrocarbures aromatiques, des métaux lourds et des colorants. Il a été montré que ces composés représentent les principales sources de contamination de notre environnement (atmosphère, eau et sol) ainsi que notre santé. Les composants organiques tels que les HAM ont des effets très nocifs comme l'irritation de la peau ou l'apparition des muqueuses. De plus, ils peuvent provoquer des troubles neurologiques très aigus, dans le cas d'une exposition à des concentrations élevées. Cette encéphalopathie se traduit par des troubles de mémoire et du comportement d'aggravation. L'accumulation de ces produits dans les tissus organiques, peuvent provoquer des différents problèmes. Les effluents contenant les colorants sont considérés aussi comme des polluants organiques. Certains colorants sont toxiques, cancérigènes et mutagènes ; ils constituent une menace sérieuse pour la santé humaine. La toxicité des composés inorganiques comme

les métaux lourds dépend essentiellement de leur forme chimique sous laquelle ils existent. Les métaux lourds sont des éléments non biodégradables. Ils sont toxiques même à une faible concentration à cause de leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et se concentrer le long des chaînes trophiques. L'élimination de ces polluants ou la réduction de leur concentration est importante. Nous avons vu que plusieurs études ont été effectuées pour cette raison, en utilisant des différentes méthodes analytiques. L'approche la plus utilisable industriellement est l'adsorption. Pour cela, des différents adsorbants ont été évalués pour choisir le plus efficace et qui a une capacité d'adsorption la plus élevée. Dernièrement, les adsorbants naturels commencent à être intégrés dans le domaine d'adsorption, en modifiant leur surface, afin de remplacer les adsorbants à prix élevé tels que le charbon actif. La diatomite est considérée un adsorbant naturel qui répond aux critères demandés.

Les chapitres suivants sont consacrés à la purification, caractérisation et modification de la surface de diatomite Tunisienne et l'évaluation de sa capacité d'adsorption dans son état naturel et modifié pour l'élimination des contaminants organiques et inorganiques d'une solution aqueuse.



## **CHAPITRE II**

# **PROCEDES EXPERIMENTAUX ET METHODES**



## I. MATERIAUX ET PRODUITS CHIMIQUES

### I.1.LES ADSORBANTS

- La roche de la diatomite a été obtenue du sud tunisien « Gafsa »

#### Les produits utilisés pour la préparation de la diatomite -cellulose

- L'acide chlorhydrique HCl (Panreac, 37%),
- L'hydroxyde de sodium NaOH (Sigma Aldrich, États-Unis ≥ 98%),
- Le Chlorite de Sodium (NaClO<sub>2</sub>) (Panreac, ≥ 99,0%),
- Peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Sigma Aldrich, ≥ 30%),
- Suplphateheptahydrate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O) (Sigma Aldrich, > 99,5),
- Urée (Scharlau, 99%)
- Carbonate de Calcium (CaCO<sub>3</sub>) (Fluka, > 99,0%)
- Acétone (Sharlau, 93%)
- Les fibres de sisal (obtenu du Brésil)

#### Les produits utilisés pour la préparation de l'argile « palygorskite » à partir de la diatomite

- L'acide chlorhydrique HCl (Panreac, 37%),
- L'hydroxyde de sodium NaOH (Sigma Aldrich, États-Unis ≥ 98%)
- Chlorure de fer (III) 6-hydrate FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Panreac, %)
- Chlorure de magnésium hexahydrate Cl<sub>2</sub>Mg.6H<sub>2</sub>O (Fluka, %)

#### Les produits utilisés pour la modification de la diatomite par l'alginate de sodium et le charbon actif »

- L'alginate de sodium (Sigma Aldrich, États-Unis ≥ 98%)
- Le chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, ≥ 93%)
- Le charbon actif (Sigma Aldrich)

## I.2.LES MOLECULES ADSORBABLES

- Le toluène (Fisher scientific UK, >99.0%)

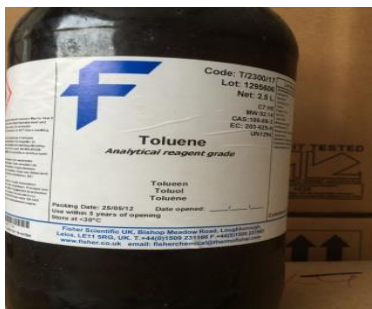


Figure II.1 : Le toluène

- Le chlorure de cuivre  $\text{CuCl}_2$  (Merck, 98%)



Figure II.2 :  $\text{CuCl}_2$  (poudre)

- L'ammonium nickel (II) sulfate hexahydrate (Sigma Aldrich, USA  $\geq 98$ )



Figure II.3:  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (poudre)

- Le rouge Congo (Merck)



**Figure II.4 :** Le rouge Congo

- Le bleu de méthylène (Merck)



**Figure II.5 :** Bleu de méthylène.

### **I.3.LES APPAREILS**

- Les différents spectres ont été enregistrés sur un appareil UV-Visible de type UNICO 2802 UV/VIS.
- Les spectres infra-rouge ont été effectués à l'aide d'un appareil de spectroscopie FTIR (ATR-FTIR, spectre PerkinElmer)



- Les diffractogrammes DRX ont été enregistrés en utilisant un appareil de Diffraction du rayon X (Marvern Panalytical Cubi X<sup>3</sup>).
- Les compositions chimiques des adsorbants ont été trouvés à l'aide d'un appareil d'analyse par fluorescence FX (Panalytical, Axios).
- Un pH - mètre de type Stuart a été utilisé pour les mesures de pH des solutions.
- Un Agitateur magnétique chauffant de type CB302 Stuart.

## II. PURIFICATION DE LA DIATOMITE

La roche de diatomite a été complètement écrasée pour obtenir une poudre. Les impuretés ont été éliminées en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl (2.M). La poudre a été dissoute dans la solution de HCl avec un rapport solide (g) /liquide (mL) de 10% à une température ambiante pendant trois heures. Finalement, le mélange a été filtré et lavé avec le HCl et l'eau distillée à plusieurs reprises, puis, il a été séché dans l'étuve à 100 °C pendant 24 h.

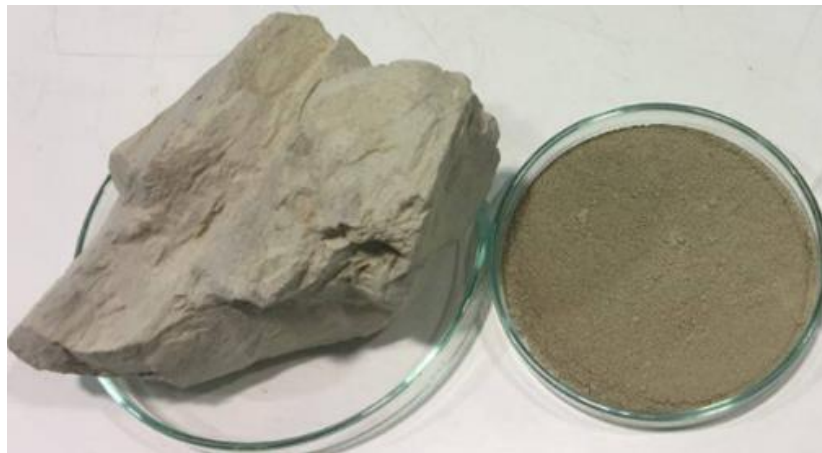


Figure II.6 : La diatomite utilisée

## III. MODIFICATION DE LA DIATOMITE

### III.1. MODIFICATION DE LA DIATOMITE PAR LA CELLULOSE (EXTRAIT PAR LES FIBRES DE SISAL)

#### ➤ Préparation de la cellulose

La cellulose utilisée dans cette modification a été préparée de la manière suivante : les fibres de sisal ont été dissoutes dans une solution de soude NaOH (1,5 M) avec un

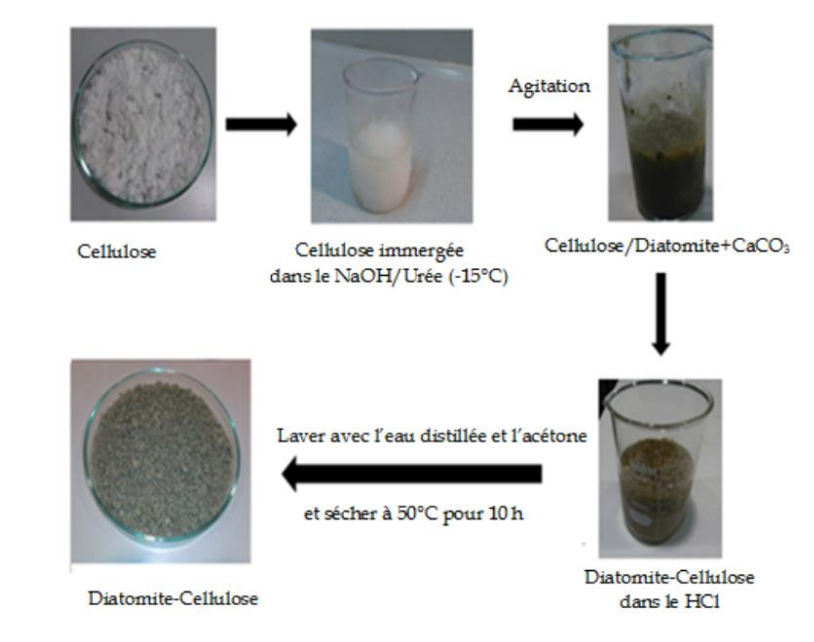
rapport de 1/20 (w/v) à 120 °C pendant 2 heures. La pulpe a été ensuite filtrée et rincée dans l'eau distillée et immergée dans la solution de NaOH avec un rapport de 1/20 (w / v) à 120 °C pendant 90 minutes.

Le blanchiment de la cellulose a été effectué en traitant la solution de fibre par une solution de chlorite de sodium  $\text{NaClO}_2$  (0,2 M) avec un rapport de 1/30 (w / v) à 75 ° C. Au bout de 2 h, les fibres ont été immergées dans une solution de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3.M) avec un rapport de 1/10 à pH 11 en utilisant du sulfate de magnésium (0,2% wt) et de l'acide pentétique (0,5% wt). Finalement, la cellulose a été rincée plusieurs fois jusqu'à atteindre un pH neutre. Le processus de séchage a été effectué à 50 °C pendant 24 h.

#### ➤ Préparation de la diatomite- Cellulose

La synthèse de la diatomite-cellulose a été réalisée via une réaction physique. La diatomite n'a subi aucune modification au niveau de sa structure chimique. Ainsi, la cellulose sert à transformer la diatomite de son état « poudre » en forme de billes. Cette modification a créé une réactivité à la surface en raison de la présence du groupe OH.

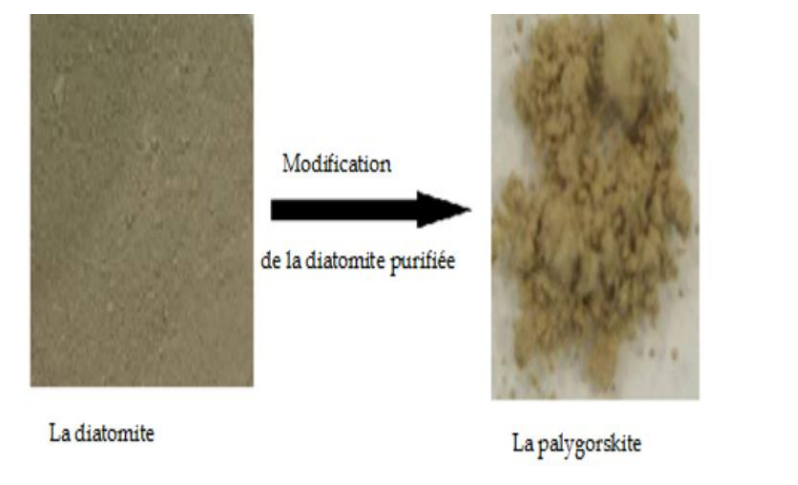
La diatomite-cellulose a été traitée en utilisant la méthodologie suivante (Fig.II.7) : 20 g de cellulose ont été dissous dans un mélange de NaOH (7% wt) / urée (12% wt) à -15 ° C. Ensuite, 10 g de diatomite purifiée et 3g de  $\text{CaCO}_3$  ont été ajoutés. Après, l'échantillon a été mélangé dans une solution d'acide (HCl 2M). La diatomite-cellulose a été immergée dans l'eau distillée pour dissoudre le  $\text{CaCl}_2$ . Au bout de 24 h, la diatomite modifiée a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée et l'acétone. Finalement l'échantillon a été mis dans l'étuve à 50 °C pendant 10 h.



**Figure II.7 :** Préparation de diatomite-Cellulose

### III.2. Préparation de l'argile « Palygorskite » à partir de la diatomite

La préparation de palygorskite à partir de diatomite purifiée a été réalisée selon une procédure décrite dans la littérature [68-71] : 3 g de diatomite poudre a été mélangé avec 5 mL de chlorure de magnésium MgCl<sub>2</sub> (1M) sous vibration ultrasonore pendant 30 min. Ensuite, 1 M de chlorure de fer FeCl<sub>3</sub> a été ajouté. Après 1 heure, 50 ml de NaOH (2M) ont été ajoutés lentement sous une agitation continue pendant 24 heures. Enfin, le mélange a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer le Cl<sup>-</sup>. L'échantillon final a été séché à 100°C pendant 24 h.



**Figure II.8 :** La diatomite et la palygorskite

### III.3. Modification de la diatomite par l'alginate de sodium/charbon actif

La modification par l'alginate de sodium et le charbon actif a été réalisée par la procédure suivante : Une solution d'alginate de sodium à 2% (w/v) a été préparée en mélangeant 2 g d'alginate de sodium dans 100 mL d'eau distillé sous agitation durant 1 h, puis 2 g de diatomite et 2 g charbon actif ont été ajoutés. Le mélange a été agité pendant 24 h. Lorsqu'il est devenu homogène, nous l'avons ajouté à une solution de chlorure de calcium 4% (w/v), en utilisant une burette, pour former des perles sous agitation vigoureuse. L'excès de chlorure de calcium non lié de la surface de la perle a été éliminé en lavant plusieurs fois avec de l'eau distillée. Les perles lavées ont été séchées pendant 48 h à une température ambiante et stockées dans une bouteille propre. La même procédure a été utilisée pour la préparation de diatomite-alginate de sodium.



**Figure II.9 :** Modification de la diatomite par l'alginate de sodium et le charbon actif (forme de billes)

## IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ADSORBANTS UTILISES

La caractérisation des adsorbants utilisés dans notre travail a été réalisée par les techniques suivantes :

### VI.1. ANALYSE PAR FLUORESCENCE DES RAYONS FX (FDX)

Cette technique d'analyse chimique est une technique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Quand on bombarde une matière avec les rayons X, elle réémet une énergie sous forme de rayons X, Ce qu'on appelle Fluorescence X. Le spectre des rayons émis est caractéristique de la composition de la matière. Par une simple analyse chimique on peut déduire la composition élémentaire en éléments. [72].

➤ **Procédure**

A partir de chaque échantillon de poudre, une perle de verre boratée a été préparée en le mettant dans un micro-four à induction, en mélangeant le flux Spectromelt A12 (Merck réf. 11802) et l'échantillon dans des proportions approximatives de 20 /1. L'analyse chimique des billes a été réalisée dans une atmosphère sous vide, à l'aide d'un spectromètre séquentiel à fluorescence par dispersion en longueur d'onde (WDXRF), de la marque PANalytical, modèle AXIOS, équipé d'un tube Rh, et de trois détecteurs (flux gazeux, scintillation et scellement Xe). Des motifs internationaux bien caractérisés de roches et de minéraux ont été utilisés pour réaliser les lignes d'étalonnage. De plus, la perte par calcination (LOI) de chaque échantillon a été calculée, après soumission d'une partie aliquote de chacun d'eux à 1050 ° C pendant une heure dans un four à moufle. Les "principaux éléments" habituels de l'analyse des roches ont été analysés.

**IV.2. ANALYSE DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)**

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'identifier les phases cristallisées. Elle est utilisée généralement pour la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [73]. Les phases amorphes présentées dans les argiles ne sont pas alors observées par cette méthode. Principalement, les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les particules de la matière chargée par des électrons. Dans les matériaux cristallins, la quantité de rayonnement diffusé est considéré importante que dans les directions pour lesquels les rayons diffusés sont en phase. L'observation d'un rayonnement diffracté est soumise à des conditions relatives à la présence d'interférences cohérentes ou constructives. La loi de Bragg établit la condition à la diffraction. Deux rayons diffusés par un cristal sont en phase, s'additionnent si la

différence entre leurs chemins parcourus dans le cristal est égale à n fois leur longueur d'onde (n est le nombre entier) :

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Ou

$\Lambda$  : longueur d'onde de rayonnement utilisé

$\theta$  : angle de réflexion

d : distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille

n : l'ordre de réflexion

Cette équation permet de déterminer les équitantes des différentes familles de plans du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent limiter l'étendu des domaines diffractant en phase. Le domaine cohérent peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer :

$$D_{hkl} = \frac{\Lambda \cos \theta}{k'}$$

Ou :

$D_{hkl}$  : Longueur du domaine cohérent selon la direction hkl

$l_{hkl}$  : La longueur mi-hauteur de la raie de réflexion considéré

$k'$  : constante (dépend de l'appareil utilisé)

$\Lambda$  : longueur d'onde

$\theta$  : l'angle de diffraction

#### ➤ Procédure

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons préalablement broyés et tamisés à 100  $\mu\text{m}$ . Les données ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical CubiX3, équipé d'un tube en cuivre  $\lambda\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda\text{CuK}\alpha_{\text{media}} = 1,5418\text{\AA}$ ,  $\lambda\text{CuK}\alpha_1 = 1,54060\text{\AA}$  et  $\lambda\text{CuK}\alpha_2 = 1,54439\text{\AA}$ ) sur le diffractomètre Panalytical CubiX3, filtre au nickel, goniomètre vertical (Géométrie de Bragg-Brentano), intervalle de divergence programmable, échangeur échantillon automatique et détecteur PixCel. Les conditions de mesure étaient 40 KV et 40 mA, avec un balayage entre 5 et 70°2theta. Pour le traitement informatique des diffractogrammes obtenus et

l'identification des phases (minéraux) présentes a été utilisé logiciel spécifique à l'analyse analytique X'pert High Score.

### IV.3. ANALYSE PAR INFRA ROUGE

#### ➤ Généralité

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. La gamme de techniques la plus commune est un type de spectroscopie d'absorption. Cette technique peut être utilisée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon [74].

#### ➤ Principe

Au spectre électromagnétique, la partie infrarouge, est divisée en trois régions (l'infrarouge proche, l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain). Ces régions sont nommées en relation avec le spectre visible.

*L'infrarouge proche*, (du 14000 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ) peut exciter les vibrations harmoniques.

*L'infrarouge moyen*, (du 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ ) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée.

*L'infrarouge lointain*, (du 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$ ), peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle

#### ➤ Procédure

La diatomite (Naturelle et modifiée) a été caractérisée par spectroscopie IR (ATR-FTIR, spectre de PerkinElmer), de l'ordre de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  et la résolution de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

### IV.4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

La Thermogravimétrie (TG) nommée aussi l'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique connue pour la caractérisation thermique des matériaux. Le Dr. Honda est le premier analyseur thermogravimétrique fonctionnant en continue en 1915. Ce procédé sert à mesurer les variations massiques d'un matériau en fonction de la température et du temps [75].

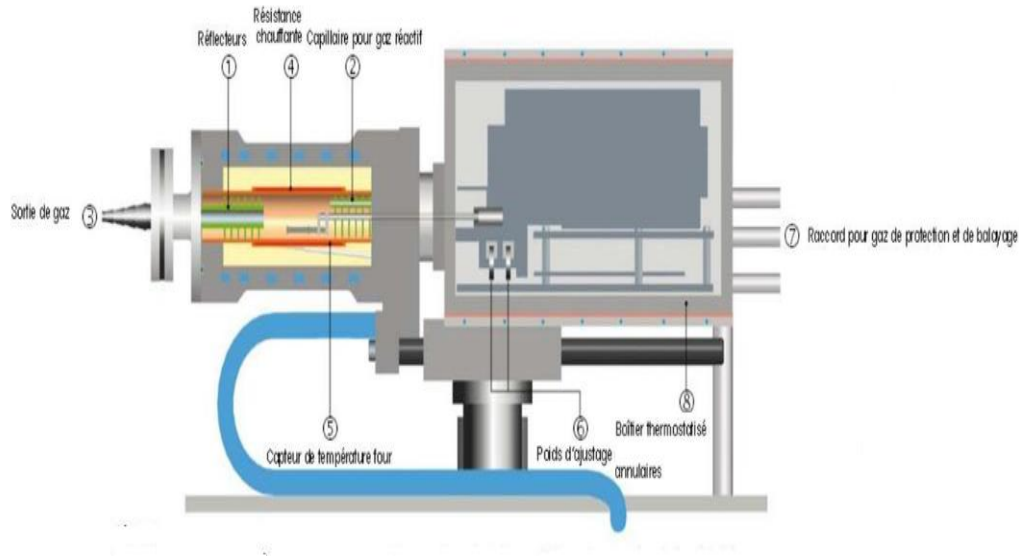


Figure II.10 : Appareillage (ATG)

#### IV.5. ANALYSE PAR BET

Cette méthode est développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz. Il consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface de l'échantillon à fin de mesurer sa surface spécifique. Généralement, la surface spécifique est la surface totale par unité de masse de l'échantillon accessible aux molécules ainsi qu'aux atomes [76]. Le principe physique pour déterminer l'air massique est donc basé sur l'adsorption de gaz à très basse température. Le phénomène d'adsorption à la surface se fait grâce aux forces de Van der Waals. Ces forces agissent vers l'extérieur, sur les molécules de gaz. Elles se manifestent toujours à des températures basses, quelque soit la nature chimique des corps en présence. Le calcul de surface spécifique est basé sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption qui est calculé expérimentalement. L'équation de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est appelée équation de BET :

$$\frac{p}{V[(P_0 - P)]} = \left[ \frac{1}{(V_m \cdot C)} \right] + [(C - 1)(V_m \cdot C)] * \left[ \frac{P}{P_0} \right]$$

Avec :

P : Pression d'équilibre



$P_0$  : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai

$V$  : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à une pression  $P$

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide avec une monocouche d'adsorbat.

$C$  : constant du système gaz-solide étudié

Le volume  $V_m$  est calculé à partir de l'équation BET. Une fois ce volume est calculé, la surface spécifique peut être déterminer par l'équation suivante

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m N_a \sigma}{22414} \right)$$

$S_{BET}$  : Surface totale de l'échantillon ( $m^2g^{-1}$ )

$m$  : masse de l'échantillon (g)

22.414 : volume occupé par une mole de gaz ( $l\ mol^{-1}$ )

$N_a$  : Nombre d'Avogadro ( $6.0224 \cdot 10^{23}$ )

$\sigma$  : Surface occupé par une molécule d'adsorbat

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide avec une monocouche d'adsorbat.

#### IV.6. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

##### ➤ Définition

La microscopie électronique à balayage est considérée comme une source importante d'informations morphologiques et topographiques indispensable essentiellement à la compréhension des propriétés de la surface de l'échantillon. Un examen par microscopie électronique constitue la première étape de l'étude de la surface d'un solide [77].

##### ➤ Principe

Cette technique microscopie est basée essentiellement sur le principe des interactions électrons matière. Ainsi, un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon utilisé à analyser qui réémet certaines particules. Des détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Après, une sonde électronique projetée sur l'échantillon. L'interaction qui se

manifeste entre cette sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. L'intensité de ce signal électrique dépend de la nature de l'échantillon et de la topographie de l'échantillon au point considéré.

#### ➤ Préparation de l'échantillon

La qualité de l'échantillon analysé affecte grandement la qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage. Idéalement, l'échantillon doit être propre et doit aussi conduire l'électricité afin de pouvoir évacuer les électrons. Il doit également être de dimensions relativement modestes, de l'ordre de 1 à 2 centimètres. Toutes ces conditions imposent donc un travail préalable de découpe et de polissage. Les échantillons isolants doivent être recouverts d'une fine couche de carbone (la métallisation).

#### ➤ La métallisation

Afin de rendre les échantillons des conducteurs, il faut les recouvrir d'une couche fine de métal (parfois après dépôt préalable d'une couche de carbone). Deux méthodes nous permettent d'obtenir ce résultat ; La pulvérisation cathodique qui consiste à déposer sur l'échantillon des atomes arrachés à un morceau de métal par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide partiel. Et la deuxième méthode est l'évaporation qui consiste à évaporer le métal d'un filament chauffé dans un vide poussé. Les métaux utilisés sont de l'or du platine ou du palladium.

#### ➤ Procédure

Dans un creuset pré-calciné, on met 1 g d'échantillon que l'on introduit au four pendant 30 min à 1000°C. Une fois refroidi, le creuset est pesé. Les figures des analyses par MEB seront présentées et interprétées dans le prochain chapitre.

### IV.7. DETERMINATION DE CHARGE ZERO (PZC)

#### ➤ Principe

Le point de charge nulle ( $P_{ZC}$ ) correspond au pH pour lequel la charge moyenne de surface de solide est nulle. Autrement dit, le  $P_{ZC}$  correspond au pH où le bilan des protons  $H^+$  ; sorbés et désorbés est nul. Le  $P_{ZC}$ , est généralement déterminé par

titrage acide-base, peut ne pas correspondre à une charge nulle, soit à cause d'une charge initiale, soit à cause de sorptions spécifiques d'espèces autres que  $H^+$ . Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle.

➤ **Procédure**

Le point de charge zéro ( $P_{Zc}$ ) de la diatomite a été déterminé par la méthode suivante [78,79] : par 5mL de solution de NaCl (0.1M) et 40 mL d'eau distillé ont été dissous dans une série de flacons de 100 mL. La valeur initiale de pH de la solution a été ajustée de 2 à 8 en ajoutant le NaOH (0.1M) ou le HCl (0.1M). Ensuite, 0,1 g de diatomite a été ajouté à chaque flacon et les mélanges ont été agités pendant 24 heures. Le pH final ( $pH_f$ ) de la solution a été mesuré. La différence entre la solution initiale et la solution finale ( $\Delta pH = pH_i - pH_f$ ) a été tracée en fonction du pH. Le point d'intersection de la courbe avec l'abscisse, pour lequel  $\Delta pH = 0$ , a fourni la valeur de  $P_{Zc}$ .

## V. PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

Les solutions mères ont été préparées à partir d'une quantité précise de l'adsorbat que l'on dilue dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée. Les diverses solutions étalons ont été préparées par dilution des solutions mères, le stockage de ces solutions a été assuré à 4 °C dans des flacons en verre.

➤ **Le toluène**

Afin de préparer des solutions de concentrations connues ( $0.5 \times 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$  et  $4 \times 10^{-3}$  mol/L), différents volumes calculés de toluène (0.053, 0.105, 0.316 et 0.421 mL) ont été dissous dans 1 litre d'eau. Le stockage de ces solutions a été assuré à 4 °C dans des flacons en verre.

➤ **Les métaux lourds ( $Cu^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ )**

Une solution mère de cuivre (1000 mg/l) a été préparée en dissolvant 2,682 g de  $CuCl_2 \cdot 3H_2O$  dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution mère a été diluée, ensuite, pour préparer les concentrations spécifiées (100, 80 et 60 mg/L). La solution mère de nickel  $Ni^{2+}$  a été préparée en utilisant du sulfate d'ammonium et de nickel

$(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 6,7280 g qui ont été introduits dans une fiole jaugée de 1000 mL. On y ajoute immédiatement 5 ml de  $\text{HNO}_3$  à 1%. Ensuite, le contenu a été complété à 1000 ml avec de l'eau distillée. Cette solution a été diluée pour préparer les concentrations suivantes : 80,60 et 40 mg/L.

➤ **Les colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo)**

Une solution mère de colorant (1000 mg/L) a été préparée en dissolvant 1g de bleu de méthylène ou de rouge Congo dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution mère a été diluée pour préparer les concentrations spécifiées nécessaires.

## VI. CHOIX DU RAPPORT SOLIDE/LIQUIDE

Des essais préliminaires ont été effectués afin de choisir le ratio sol/solution le mieux adapté à notre étude. Ce ratio doit permettre de comparer les capacités d'adsorption des différents adsorbants. Trois ratios adsorbant/solution différents ont été choisis pour l'adsorption de trois types de polluants :

- Le ratio 1/1 (100mg/100mL) : soit 100 mg d'adsorbant dans un volume de solution de 100 mL. Ce ratio a été utilisé pour l'adsorption du toluène par la diatomite naturelle et celle modifiée par la cellulose. Il a donné la capacité d'adsorption maximale.
- Le ratio 1/1 (50mg/50mL) : soit 50 mg d'adsorbant dans un volume de solution de 50 mL. Ce ratio a été utilisé pour l'élimination de cuivre et de nickel par la diatomite et le palygorskite.
- Le ratio 1/1 (100mg/100mL) : soit 100 mg d'adsorbant dans un volume de solution de 100 mL. Ce ratio a été utilisé pour l'adsorption des colorants par la diatomite naturelle et modifiée.

## VII. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption sur la diatomite naturelle et modifiée a été réalisée en mettant en contact, par une agitation continue et pendant des temps variables dans différents béchers, des masses identiques de diatomite avec un volume constant d'une solution de polluants utilisés de concentration connue (Comme indiqué la partie précédente). Le surnageant a été récupéré après une filtration sur un filtre

millipore 0,22  $\mu\text{m}$ . Le filtrat a été ensuite analysé par spectrophotométrie UV/Visible. L'analyse a été immédiatement réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UNICO 2802 UV/VIS à des longueurs d'ondes maximales  $\lambda_{\text{max}}$  (le toluène à une longueur d'onde égale à 261 nm [80], le cuivre à 750 nm [81], le Nickel à 465 nm [82] , le bleu de méthylène à 670 nm[83]et le rouge Congo à 497 [84]).

La concentration des ions métalliques a été déterminée en utilisant la méthode du dosage colorimétrique suivante : 10% d'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ont été ajoutés à la suspension de  $\text{Cu}^{2+}$  pour former un complexe spécifique bleu [85,86] et 1% de diméthylglyoxime (16%) (DMG) a été ajouté à la solution de  $\text{Ni}^{2+}$  pour former un complexe rouge [87,88]. La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de polluant ou encore son pourcentage éliminé en fonction du temps. Les mesures de concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnages. Les expériences ont été déroulées alors dans des béchers simples de 200 mL contenant un volume de solution à température ambiante et à une vitesse d'agitation modérée bien déterminé. Il est à noter que le contrôle de température a été effectué par une simple lecture au thermomètre. La quantité adsorbée  $Q_{\text{ads}}$  a été calculée alors par l'équation (I.1).



**Figure II.11 : Cinétique d'adsorption**

## VII.1. INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT ET DE LA CONCENTRATION INITIALE

### ➤ Le Toluène

L'effet de concentration a été étudié en mélangeant 100 mL de solution de toluène avec 100 mg d'adsorbant, le mélange a été étudié en agitant à une vitesse égale à 150 rpm, au pH de la solution et à une température ambiante. Les choisies sont  $0.5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

### ➤ Les métaux lourds

Dans le cas des métaux lourds, l'effet de concentration a été étudié en mélangeant 50 mL de la solution contenant les métaux lourds avec 50 mg d'adsorbant en agitant à 300rpm, au pH de la solution et à température ambiante. Les concentrations choisies sont 100, 80 et 60mg/L pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et 80,60, et 40mg/L pour le  $\text{Ni}^{2+}$ .

### ➤ Les colorants

L'effet de concentration des colorants a été étudié en mélangeant 100 mL de la solution colorées avec 100mg de l'adsorbant à une vitesse égale à 150 rpm, à une

température ambiante et au pH de la solution. Les concentrations choisies sont 20, 40 et 60 mg/L pour le rouge Congo et 10, 20 et 30 mg/L pour le bleu de méthylène.

## VII.2. INFLUENCE DU PH

Pour vérifier l'influence du pH, nous avons effectué les mêmes procédures précédentes, en ajustant le pH initial des solutions soit par une solution de NaOH (0.1 M) soit par une solution de HCl (0.1M), pour les différentes valeurs du pH étudiées.

## VII.3. INFLUENCE DE TEMPERATURE

L'influence de température a été étudiée en utilisant les mêmes procédures, de concentrations égales à  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/L pour le toluène, 100 mg/L pour le  $\text{Cu}^{2+}$  80 mg/L pour le  $\text{Ni}^{2+}$ , 60 mg/L pour le rouge Congo et 30 mg/L pour le bleu de méthylène et au pH de la solution. L'adsorption a été étudiée aux températures suivantes : 25°C, 35 °C et 45 °C.

## VIII. LES MODELES DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

La vitesse d'adsorption par la diatomite (dans ses différents états) est une caractéristique importante. La cinétique d'adsorption peut être étudiée à l'aide d'une équation cinétique du premier et second ordre (I.6) (chapitre I) permettant de déterminer les constantes cinétiques. La procédure permet d'appliquer les équations de deux modèles (pseudo premier ordre et second ordre) en gardant les mêmes conditions de la cinétique d'adsorption.

## IX. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Nous avons établi les isothermes d'adsorption sur la diatomite naturelle et modifiée pour chaque polluant. Différents volumes de solution mère de polluant ont été ajoutés à des masses différentes de l'adsorbant préalablement pendant 24 heures. Le volume total a été ensuite ajusté à par l'ajout de l'eau distillée, de façon à obtenir les concentrations nécessaires. Les suspensions obtenues ont été agitées à température ambiante et au pH naturel pendant une durée de temps fixe égale au

temps d'équilibre préalablement déterminé lors de l'étude cinétique. Après agitation, les suspensions ont été filtrées à l'aide d'un filtre millipore (0,22  $\mu\text{m}$ ) et les filtrats ont été analysés par spectrophotométrie UV/Visible afin de déterminer la quantité résiduelle de polluant dans la solution. Cinq répétitions ont été réalisées pour chaque échantillon. La concentration de l'adsorbat retenu par la diatomite naturelle et modifiée ( $C_s$ ) a été calculée par la différence entre la concentration initiale introduite et la concentration en solution à l'équilibre ( $C_e$ ). Les isothermes de sorption représentent alors l'évolution des concentrations  $C_s$  en fonction de  $C_e$ .

Les deux modèles qui sont fréquemment utilisés dans la littérature pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution sont : le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. C'est pourquoi, les données expérimentales des isothermes d'adsorption ont été décrites à l'aide de ces deux modèles afin de pouvoir comparer nos résultats aux données de la littérature. Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés à l'aide de deux équations (I.8) et (I.11) (chapitre I)

## **X. Etude thermodynamique**

L'étude thermodynamique dépend principalement de l'effet de la température. Dans ce travail, afin de déterminer les paramètres thermodynamiques pour l'adsorption sur diatomite naturelle et modifiée, nous avons utilisé les équations du chapitre I (I 13, I 14, I 15 et I 16).

## **XI. LA DESORPTION**

Dans le cas où l'adsorption diminue la mobilité de l'adsorbat, les molécules adsorbées n'en restent pas moins potentiellement disponibles et peuvent être remobilisées vers la solution de diatomite par désorption. L'étude de la désorption est considérée importante car elle permet d'obtenir des informations sur la réversibilité de l'adsorption.

### **➤ La désorption du toluène**

L'étude de la désorption de toluène ( $3 \cdot 10^{-3}$  mol/L) a été réalisée en mélangeant une certaine quantité (0,01 g) de diatomite dans 10 ml de HCl ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pendant 24 h. Après l'absorbant a été lavé avec l'eau distillée et l'acétone, puis, il a été séché à 50 °C pendant 10 h [89]. La capacité d'adsorption de la diatomite a été mesurée. Cette



opération a été effectuée cinq fois. Ainsi, sept désorptions successives ont été réalisées pour les échantillons de diatomite régénérée.

➤ **La désorption des métaux lourds**

La désorption des métaux lourds a été réalisée à partir de diatomite initialement traitée avec une concentration en  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  de 100 et 80 mg/L respectivement, (les concentrations les plus élevées utilisées). Immédiatement après leurs adsorptions, les suspensions de diatomite ont été centrifugées, le surnageant a été remplacé par de l'eau distillée et le HCl (1 mol/L) et la suspension obtenue a été agitée pendant 24 heures [90]. Cette opération a été effectuée cinq fois. Ainsi, quatre désorptions successives ont ainsi été réalisées pour l'ensemble des échantillons de la diatomite régénérée.

➤ **La désorption des Colorants**

La désorption des colorants a été réalisée de la même façon que celle pour les métaux lourds. La diatomite traitée avec le rouge Congo et le bleu de méthylène a été régénérée immédiatement après la procédure de l'adsorption, les suspensions de diatomite ont été ainsi centrifugées et le surnageant a été remplacé par de l'eau distillée et le HCl concentré et la suspension obtenue a été agitée pendant 24 heures [91]. Cette opération a été effectuée cinq fois. Trois désorptions successives ont ainsi été réalisées pour l'ensemble des échantillons de la diatomite régénérée.



## **CHAPITRE III**

# **CARACTERISATION DE LA DIATOMITE NATURELLE ET MODFIEE**



## INTRODUCTION

La connaissance des propriétés physiques d'un solide en contact avec un liquide ou un gaz est très importante. Depuis des siècles, un grand nombre de méthodes a été mis en point permettant de caractériser les surfaces des adsorbants. Elles comprennent la mesure d'isothermes d'adsorption, l'aire superficielle, la rugosité de la surface, la porosité, la réflectivité ainsi que l'obtention d'image de la région superficielle par microscopie de surface, qui permettent d'obtenir des informations relatives à la nature chimique des surfaces, ont fait leur apparition au début des années 50.

L'étude des interactions entre la diatomite et les espèces chimiques dans une solution passe par la connaissance des propriétés physique et chimique de l'adsorbant et de l'espèce chimique aussi. Dans ce chapitre, nous présentons les caractéristiques principales de la diatomite naturelle et modifiée (MEB, IR, BET, FX, DRX, ATG), avant son utilisation pour capter les polluants organiques et inorganiques.

### I. TEXTURE DES ADSORBANTS UTILISES

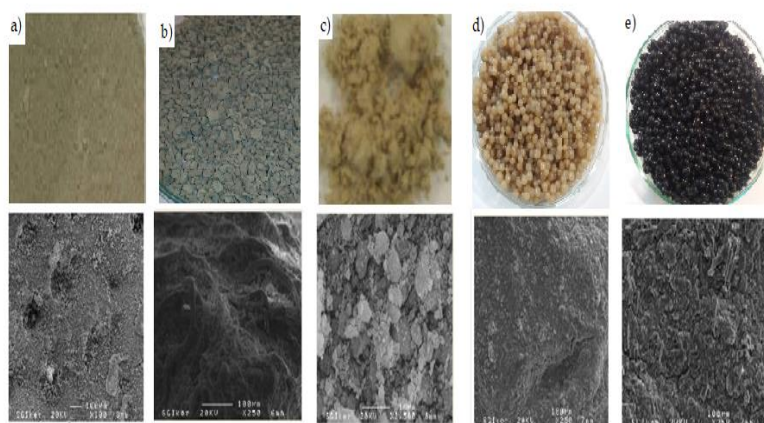
L'observation de la morphologie de la diatomite étudiée a été effectuée par microscopie à balayage (MEB). La figure III.1 représente l'analyse MEB de différents adsorbants à base de diatomite utilisée dans ce travail. La figure III.1.a nous a permis d'affirmer que la diatomite Tunisienne est riche en diatomées. Nous observons par ailleurs que les fanes de diatomées sont souvent brisées mais leurs structures restent très bien conservées. La figure montre de plus, que la diatomite possède une structure poreuse. La petite taille de particules sur le matériau est causée par le traitement de l'acide. Des résultats similaires ont été obtenus par Esengul et co-auteurs en utilisant une diatomite de Turquie pour l'élimination de fluorure d'une solution aqueuse [92].

La figure III.1.b représente le MEB de la diatomite modifiée par la cellulose (extraite de fibres de sisal), la morphologie de la diatomite modifiée montre que la cellulose a occupé les pores de la diatomite ce qui entraîne la diminution de son

volume poreux. Les fibres de la cellulose sont bien observées ce qui confirme que la modification a été bien effectuée.

La morphologie de palygorskite est illustrée dans la figure III.1.c. La figure montre que l'échantillon possède des cristaux allongés avec ses faisceaux, caractéristiques de l'argile minérale. Cette observation est en corrélation avec des anciens résultats donnés par Dhanya et co-auteurs pour l'étude de palygorskite de différentes sources [93].

Les deux figures III.1.d et III.1.e représentent la morphologie de la diatomite modifiée par l'alginate de sodium et le charbon actif respectivement. Les figures montrent des nombreux renflements sur les billes de tous les composites ce qui provoque une surface hétérogène et rugueuse [94].



**Figure III.1** : Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) des adsorbants à base de diatomite : (a) Diatomite purifiée, b) diatomite/Cellulose, c) Palygorskite, d) Alginate/diatomite, e) Charbon actif-alginate-diatomite.

## II. COMPOSITION CHIMIQUE DES ADSORBANTS ARGILEUX (FX)

L'analyse par fluorescence FX a été étudiée dans ce travail pour les échantillons argileux (la diatomite (avant et après la purification) et la palygorskite). La

composition chimique de ces composés est illustrée dans le tableau III.1. Le tableau montre que la roche de diatomite contient une faible quantité de silice  $\text{SiO}_2$  (29,60%) avec de petites quantités de composants minéraux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ...), ce qui explique que la roche n'est pas pure et contient des impuretés comme la calcite. Cependant, après le traitement avec la solution d'acide (HCl), la quantité de silice augmente jusqu'à 78,83%. Ces résultats d'analyse par FX sont en accord avec ceux rapportés par Li et ses co-auteurs qui ont montré que la diatomite provenant de différentes sources contient principalement de silice  $\text{SiO}_2$  (entre 62,8 et 90,1%) [95]. La présence de composants minéraux tels que le  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la diatomite, confirme que la roche contient des différents types d'argile (palygorskite, sépiolite et smectite).

Dans notre étude, nous avons choisi d'augmenter la quantité de palygorskite dans la diatomite pour l'utiliser comme un adsorbant. En général, la quantité de silice  $\text{SiO}_2$  dans cette argile minérale ne dépasse pas 60% [96]. Comme le tableau III.1 montre, après la modification de la diatomite par le  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{MgCl}_2$ , la quantité de  $\text{SiO}_2$  a été diminuée jusqu'à 33,5%, tandis que la quantité des composés minéraux tels que le  $\text{MgO}$  a été augmentée jusqu'à 9,71%. Les mêmes observations ont été trouvées dans une analyse précédente de deux formes différentes de palygorskite algérienne naturelle, avec une première forme contient 39,314% de  $\text{SiO}_2$  et 7,930% de  $\text{MgO}$  et la deuxième forme de palygorskite contient 40,317% ( $\text{SiO}_2$ ) et 8,876% ( $\text{MgO}$ ) [97].

Tableau III.1 : Composition chimique de la diatomite et de palygorskite

	La composition de la diatomite avant la purification (%)	La composition de la diatomite après la purification (%)	La composition de la palygorskite (%)
SiO <sub>2</sub>	29,60	78,83	33,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,57	6,53	3,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,08	2,52	9,71
MnO	0,00	0,00	0,01
MgO	5,78	2,01	9,92
CaO	0,20	0,59	5,35
Na <sub>2</sub> O	26,89	0,00	4,12
K <sub>2</sub> O	0,39	0,96	0,47
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,38	0,19
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,12	0,05	1,90
LOI	28,11	8,10	29,53

### III. ANALYSE PAR DRX

L'analyse des échantillons par diffraction DRX a été effectuée sur les échantillons argileux (figure III.2). La figure montre le diffractogramme des 3 échantillons (la diatomite avant et après purification et la palygorskite) déterminés par diffraction des rayons X. L'analyse de la roche de diatomite a confirmé que celle-ci contient une quantité de silice  $\text{SiO}_2$  avec d'autres composants minéraux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ...). Trois phases minérales ont été identifiées: la calcite  $\text{CaCO}_3$  ( la partie rouge), la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  l'apatite et  $\text{Ca}_5(\text{PO}_3)_4(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$  ( la partie verte) dans la région  $20\text{--}25^\circ 2\theta$ . Ainsi, cet échantillon correspond à une diatomite n'est pas pure. Cependant, elle contient de grandes quantités d'autres minéraux en fonction de l'existence de différents types de minéraux argileux (palygorskite, sépilite et smectite) [98].

Les pics caractéristiques de la diatomite purifiée sont  $21,76^\circ$ ,  $26,66^\circ$  et  $31,96^\circ$ . Trois types de silice ont été alors identifiées (cristobalite, tridymite et quartz). Le diffractogramme montre de plus que la diatomite a gardé la même quantité des argiles minérales après le traitement avec la solution d'acide ce qui montre que le HCl a éliminé seulement les carbonates, la calcite et la dolomite, ainsi que l'apatite.

La figure III.2.b montre que la diatomite modifiée par le  $\text{FeCl}_3$  et  $\text{MgCl}_2$  est un mélange de complexe de matériaux amorphes et minéraux: le  $\text{SiO}_2$  existe toujours sous ses trois formes allotropiques. Le pic de diffraction typique dans  $2\theta = 8,57$  peut confirmer la présence de la face cristalline plane d'une argile de type palygorskite[99]. Les pics à  $2\theta = 21,93$ ,  $29,58$  et  $32,20$  indiquent une symétrie monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{C}_2/m$  [100]. D'après les analyses de l'échantillon préparé nous ne pouvons plus parler de la diatomite mais plutôt d'une palygorskite de type  $\text{Mg}_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

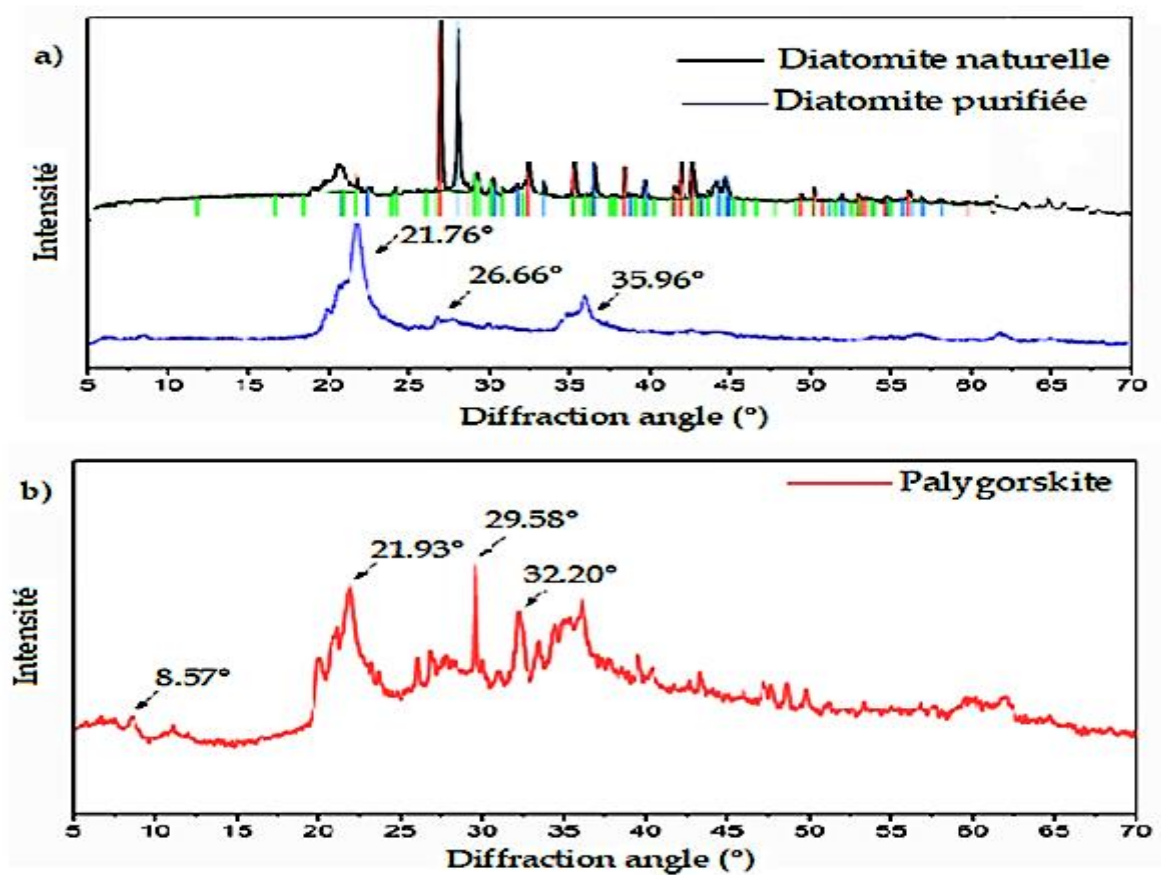


Figure III.2 : DRX de la diatomite (avant et après purification) et de palygorskite.



#### IV. ANALYSE PAR INFRA -ROUGE

L'analyse par IR a été effectuée pour les différentes formes de la diatomite utilisée. La figure III.4 représente les résultats obtenus de l'analyse par IR des échantillons. Pour décrire les caractéristiques de surface de la diatomite pure, purifiée et modifiée, le spectre (IR) a été déterminé entre 450 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . La figure III.3.a représente le spectre IR de la diatomite avant et après sa purification. On peut distinguer, sur ce spectre, les pics à 876 et 1431  $\text{cm}^{-1}$  qui confirment la présence de calcite dans la diatomite. Les deux pics d'absorption à 3395  $\text{cm}^{-1}$  et 1658  $\text{cm}^{-1}$  sont liés à la vibration O-H du groupe  $\text{H}_2\text{O}$  et des groupes hydroxyles structuraux qui ont été enregistrés [101]. De plus, les deux vibrations autour de 1023  $\text{cm}^{-1}$  et 465  $\text{cm}^{-1}$  correspondent au mode de vibration asymétrique du siloxane (Si-O-Si) [102]. Le pic à 786  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à Al-O-Si provenant des argiles qui existent dans la diatomite [103]. Les mêmes résultats IR ont été observés dans des études précédentes faites sur une diatomite commerciale où les principaux pics de cette diatomite sont à 3370, 1 471, 1 100, 800 et 468  $\text{cm}^{-1}$  [104]. En outre, Yucheng Du et ses co-auteurs ont confirmé la présence de ces pics à 3 430, 1 633, 468, 1 098, 798 et 532  $\text{cm}^{-1}$  [105]. La présence des pics spécifiques dans le spectre de notre diatomite traitée prouve sa bonne qualité. Le grand changement sur le spectre IR de la diatomite après la purification est illustré dans la même figure (III.3.a). La disparition de calcite et des autres impuretés est confirmée par la disparition de deux pics à 876 et 1431  $\text{cm}^{-1}$ . L'augmentation du pic à 1023  $\text{cm}^{-1}$  confirme l'augmentation du pourcentage de silice  $\text{SiO}_2$  dans la diatomite.

Dans le but de comparer la diatomite purifiée et modifiée, leurs spectres IR sont illustrés dans les figures III.3 b, c, d et e. Le spectre IR de la diatomite-cellulose est illustré ainsi sur la figure III.3.b. Les pics spécifiques de la cellulose sont 3328, 1716 et 2894  $\text{cm}^{-1}$ . La combinaison entre la diatomite et la cellulose est confirmée par l'apparition d'une bande à 1716  $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux groupes carboxyle (C = O), la bande à 3328  $\text{cm}^{-1}$  est devenu plus large et plus intense, elle est attribuée à l'étirement OH venant de la cellulose, ainsi que la bande à 2894  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'étirement de CH dans la cellulose.

Suite aux résultats des analyses FX et DRX, la palygorskite a été choisie pour être préparée à partir de la diatomite. La figure III.3.c représente ainsi le spectre IR de la palygorskite. La forte bande autour de  $3395\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée à l'étirement de Mg/Fe - OH [106]. De plus, l'apparition de deux pics à  $1642$  et  $1480\text{ cm}^{-1}$  confirme la coordination avec Mg. Cependant, la bande à  $1029\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement Si - O - Si et le pic à  $1329\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'étirement de l'Al - O - Si.

La troisième modification effectuée sur la diatomite, a été faite par l'alginate de sodium ainsi que le charbon actif. Nous avons obtenu deux modifications sous formes de billes, des billes de couleur claire qui présentent la diatomite modifiée par l'alginate de sodium et des billes noires présentent la diatomite modifiée après l'ajout de charbon actif. Toutes les billes ont été formées dans une solution de chlorure de calcium. Les spectres IR ont été illustré dans les figures III.3.d et III.3.e. Dans les deux spectres, nous pouvons remarquer une large bande à  $3495\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'étirement des groupes O-H. Les simples pics vers  $3000\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribués au C-H aromatique alors que celles à  $2800\text{ cm}^{-1}$  correspondent à C-H aliphatique. Les fortes bandes de vibrations d'étirement asymétriques de C - O - O observées à  $1650$  et  $1388\text{ cm}^{-1}$  sont causées par la présence de molécule d'alginate. En ajoutant le charbon actif, l'intensité des pics a été diminuée. De plus, nous ne pouvons pas identifier exactement les deux pics à  $1650$  et  $1388\text{ cm}^{-1}$  dans le deuxième spectre car ils sont prévenus de molécules d'alginate ainsi que le charbon actif. Les deux vibrations autour de  $1023\text{ cm}^{-1}$  et  $465\text{ cm}^{-1}$  correspondent au mode de vibration asymétrique du siloxane (Si-O-Si). Le pic à  $786\text{ cm}^{-1}$  peut être attribué à Al-O-Si provenant des argiles qui existent dans la diatomite [107,108,109].

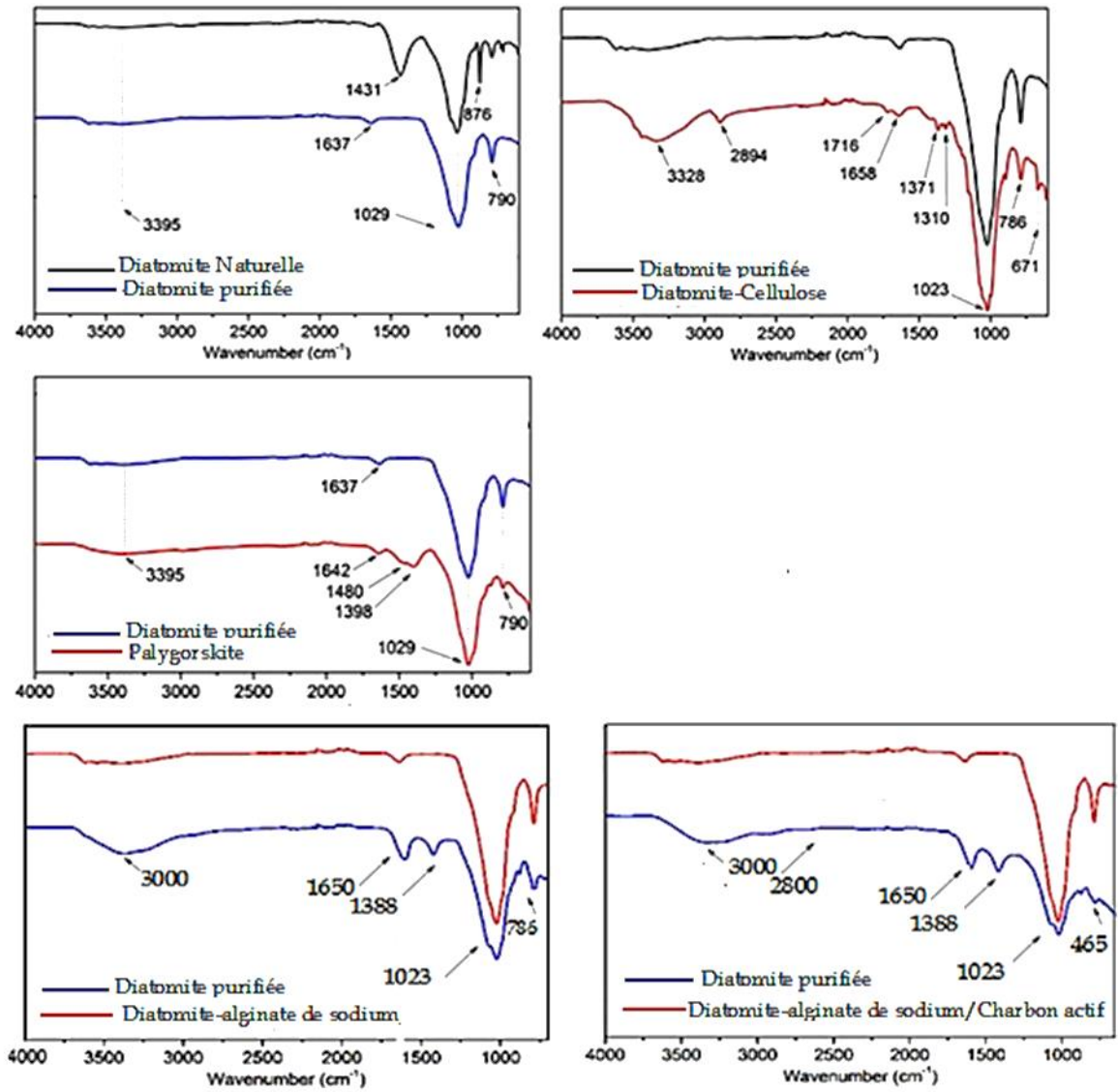


Figure.III.3 : Spectres IR des adsorbants utilisés.

## V. SURFACE SPÉCIFIQUE DE LA DIATOMITE

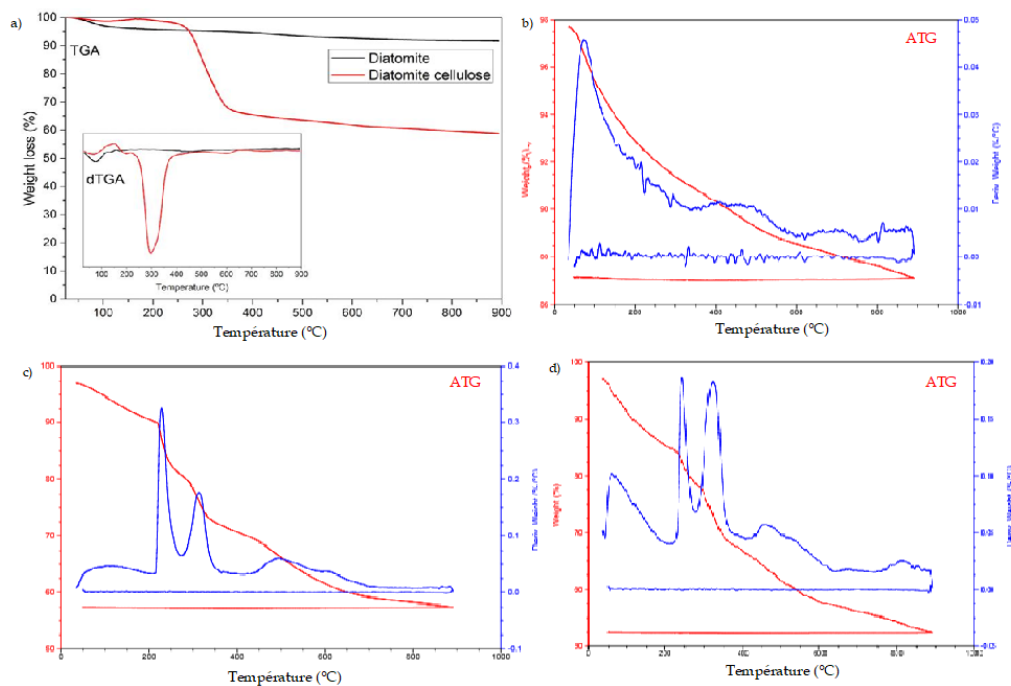
La surface spécifique de la diatomite a été calculée après sa purification, les résultats montrent que la diatomite possède une surface spécifique égale à 117.254 m<sup>2</sup>/g ainsi qu'un volume poreux égale à 3.2965 m<sup>2</sup>/g. Nous pouvons dire que la diatomite Tunisienne a une surface spécifique importante par rapport à des autres diatomites utilisées dans des anciennes recherches tels que celle de Jordanie qui a une surface spécifique égale à 33 m<sup>2</sup>/g [110]. Ces résultats lui confèrent un fort pouvoir adsorbant car l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant par des liaisons faibles (forces de Van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène).

## VI. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE : ATG

Afin d'identifier la stabilité thermique des adsorbants et d'assurer le succès de la réaction, tous les adsorbants à base de diatomite ont été caractérisés par une technique de thermogravimétrie (ATG). Les résultats des analyses sont illustrés dans a figure III.4. La figure III.4.a représente l'analyse ATG de la diatomite purifiée, il est clair que sa masse reste stable de 25 à 900 °C. Cependant, pour la diatomite - cellulose, la perte de masse totale est de 50% entre 290 et 350 °C ce qui correspond à la dégradation thermique de la cellulose [111].

L'ATG de palygorskite a été représenté dans la figure III.4.b : Les résultats obtenus sont en corrélation avec d'autres analyses observées dans les études précédentes, bien que certaines caractéristiques méritent une plus grande attention. Dans la région des basses températures (<200 °C), nous pouvons observer un pic maximum apparait dans le dérivé à 100°C, correspondant à des effets endothermiques. Le premier pic (perte de poids correspondante : 6%) peut être lié à la libération de l'eau adsorbée en surface. La perte de poids globale enregistrée est de 11%. Dans la région centrale (200 - 600 °C), un large pic de la courbe dérivée à 500 °C peut être attribué au rejet endothermique de la fraction résiduelle de H<sub>2</sub>O structurel ; la perte de poids associée est de 5%. La déshydroxylation se déroule à haute température (région > 600 °C), entraînant une perte de poids supplémentaire de 2% [112].

L'analyse thermogravimétrique des billes de diatomite modifiée par l'alginate de sodium et par le charbon actif est illustrée dans les figures III.4.c et III.4.d, respectivement. Il a été observé, à partir de la figure III.4.c, la perte de masse se fait en deux étapes. La perte est alors d'environ 10% à une température comprise entre 30 et 225° C, cette perte est due à l'évaporation de l'humidité. Ainsi, la seconde perte est d'environ 24% entre 250–300 ° C qui est due à la dégradation de l'échantillon. La température à laquelle 50% de la masse a été perdue a été observée après 300° C. La figure III.4.d confirme aussi que l'ATG présente deux pertes de masse. La première est de 15% entre 30 et 225°C et la deuxième est de 30% entre 300°C et 400°C. Dans ce cas la température à laquelle 50% de la masse a été perdue est à partir de 400°C.



**Figure III.4 :** Analyse thermogravimétrique des adsorbants à base de diatomite  
 (a) ATG de la diatomite et diatomite cellulose, b) ATG de palygorskite, c) ATG de des billes de diatomite/alginate de sodium, d) ATG des billes de diatomite/ alginate de sodium-charbon actif

## VII. LE POINT DE CHARGE ZERO ( $P_{ZC}$ )

La valeur de  $P_{ZC}$  a été mesurée par la méthode décrite dans le chapitre précédent. Le point d'intersection de la courbe avec l'abscisse, pour lequel  $\Delta pH = 0$ , a fourni la valeur de  $P_{ZC}$ . Le tableau III.2. représente les différents valeurs du pH (pH initial, pH

final et la différence du pH ) à fin de déterminer le point de charge zéro. La figure III.5 montre que la valeur du Pzc de la diatomite est égale à 5.8. Nos résultats sont en corrélation avec d'autres recherches publiées par Al-Ghouti et co-auteurs en 2003 où la valeur de Pzc a été trouvé 5,4 [113]. Cependant les mêmes auteurs ont confirmé par une nouvelle étude sur une diatomite d'origine diverse que le Pzc est de 4.74 [114].

**Tableau III.2.** Valeurs de  $\Delta_{pH}$

$pH_0$	$pH_f$	$\Delta_{pH}$
1,54	1,64	-0,1
3,55	5,35	-1,8
4,28	5,93	-1,65
5,8	5,7	0,1
6,65	6,45	0,2
7,09	6,84	0,25
8,8	8,46	0,34

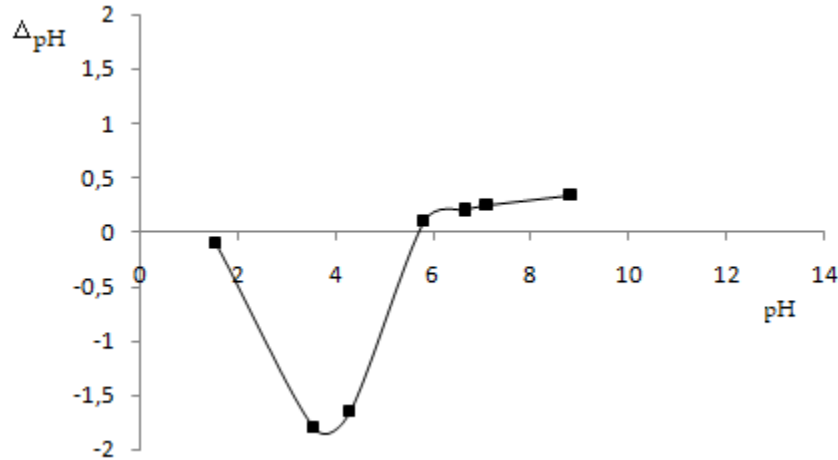


Figure III.5 : Détermination du Pzc de la diatomite.

## CONCLUSION

Dans ce troisième chapitre, nous avons identifié une diatomite du sud tunisien (naturelle et modifiée) dans le but de faciliter son exploitation dans le domaine d'adsorption. La caractérisation physique, chimique et minéralurgique a été effectuée en utilisant des techniques analytiques MEB, FX, DRX, IR, BET, et ATG. Les résultats ont montré que la diatomite est une roche qui n'est pas pure, elle est constituée de 29,60% de  $\text{SiO}_2$ , des sels minéraux venant de la présence des argiles ainsi que des impuretés. Cependant, la purification à l'aide d'une solution acide permet de rendre la roche plus pure suite à l'élimination de toutes les impuretés telles que la calcite. Les informations tirées des techniques analytiques ont donné une bonne compréhension des processus géochimiques concernant la composition chimique ainsi que la surface du matériau. Il ressort que la diatomite purifiée présente une teneur élevée en  $\text{SiO}_2$  (78,83%) avec des sels minéraux ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ...) en présence des différents types d'argiles (palygorskite, zéolite, ...). La surface spécifique de cette diatomite est égale à 117,254  $\text{m}^2/\text{g}$  ainsi qu'un volume poreux égale à 3,2965  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Comme d'autres matériaux argileux, la diatomite peut être modifiée pour améliorer sa capacité d'adsorption. La modification de la diatomite par la cellulose préparée à l'aide de fibre de sisal montre que cette dernière a occupé les pores vides de la roche, cependant la présence du groupe OH a créé une réactivité de la surface du nouvel adsorbant.

L'analyse de palygorskite a montré que cette argile contient seulement 33,65% de silice alors qu'elle est très riche en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ . La synthèse de cette argile est confirmée par l'analyse DRX qui montre la présence des pics spécifiques de palygorskite (Le pic de diffraction typique dans  $2\theta = 8,57$  peut confirmer la présence de la face cristalline plane d'une argile ainsi que les pics à  $2\theta = 21,93, 29,58$  et  $32,20$  qui confirment que l'argile est de type  $\text{Mg}_5(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

La troisième modification de la diatomite, effectuée dans ce travail, est celle avec l'alginate de sodium et charbon actif en utilisant le chlorure de calcium pour former des billes. L'analyse IR de ces billes a montré la présence des fortes bandes spécifiques de vibrations d'étirement asymétriques de C - O - O observées à 1650 et 1388  $\text{cm}^{-1}$  qui sont causées par la présence de molécule d'alginate. Cependant en présence de charbon actif, l'intensité de ces pics a été diminuée.

En vue de ces résultats, nous pouvons conclure que toutes les modifications ont été effectuées avec succès et les matériaux préparés sont prêts pour évaluer leurs capacités d'adsorption par rapport à celle de la diatomite.





**CHAPITRE IV**

**ADSORPTION DES POLLUANTS ORGANIQUES ET  
INORGANIQUES ET REGENERATION DE LA  
DIATOMITE**



## **PARTIE I : ADSORPTION DU TOLUENE PAR LA DIATOMITE-CELLULOSE**

### **INTRODUCTION**

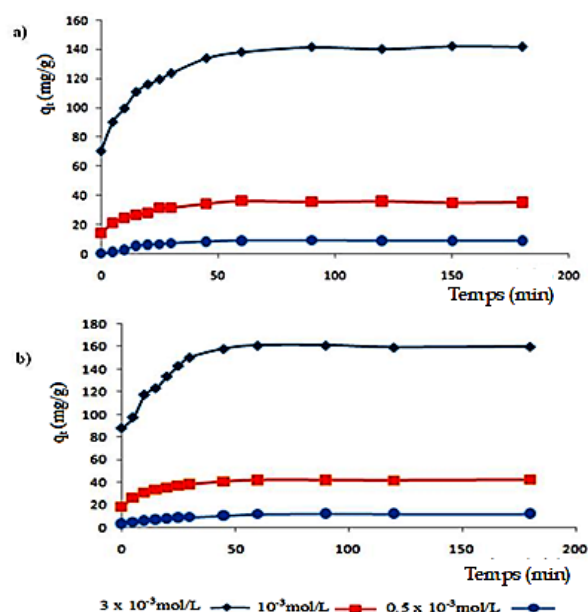
La présence du toluène dans l'eau, constitue un danger important. À cet égard, nous présentons dans cette partie une méthodologie efficace pour son élimination par la diatomite-cellulose (diatomite modifiée par la cellulose). Les traitements chimiques ont été utilisés pour obtenir de la cellulose à partir de fibres de sisal afin de modifier la surface de la diatomite. L'effet des paramètres d'adsorption, tels que, le temps de contact, la concentration initiale, la température et le pH sur l'adsorption (%) du toluène a été évalué. De plus les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre seront utilisés. Nous allons, aussi, utiliser les modèles de Freundlich et Langmuir dans le but de quantifier la capacité d'adsorption des adsorbants. Finalement, une étude thermodynamique sera étudiée pour déterminer les valeurs des paramètres  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ .

### **I. DETERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE L'ADSORPTION DU TOLUENE**

#### **I.1.Effet du temps de contact**

Dans ce travail, l'adsorption du toluène a été étudiée en fonction du temps de contact. La figure IV.1 illustre l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption de la diatomite naturelle et modifiée. A partir de la figure IV.1.a, nous pouvons constater que l'adsorption du toluène se produit très rapidement au cours des 20 premières minutes. Après 20 min de contact adsorbant-adsorbat, le phénomène d'adsorption est devenu lent. Le pourcentage d'élimination du toluène par la diatomite naturelle est de 57,97%, 65,89% et 72,58%, pour les concentrations initiales de  $0,5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  et  $3 \times 10^{-3}$  mol / L, respectivement. L'adsorption du toluène sur la diatomite-cellulose est illustrée ainsi dans la figure IV.1 (b). Le phénomène d'adsorption est également rapide dans la première étape et le pourcentage d'élimination est d'environ 59,23%, 70,06% et 73,35% pour les concentrations initiales de  $0,5 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$  et  $3 \times 10^{-3}$  mol / L, respectivement. Le pourcentage calculé a resté constant après 180 minutes de contact pour la diatomite et la diatomite-

cellulose, ce qui donne la capacité maximale d'adsorption du toluène. Cette observation est liée essentiellement à la surface d'adsorbant qui est plus disponible dans la première étape. Cependant, au bout de 180 minutes, la plupart des sites ont été occupés. De plus, la plupart des molécules du toluène ont été adsorbées sur la surface externe de l'adsorbant.

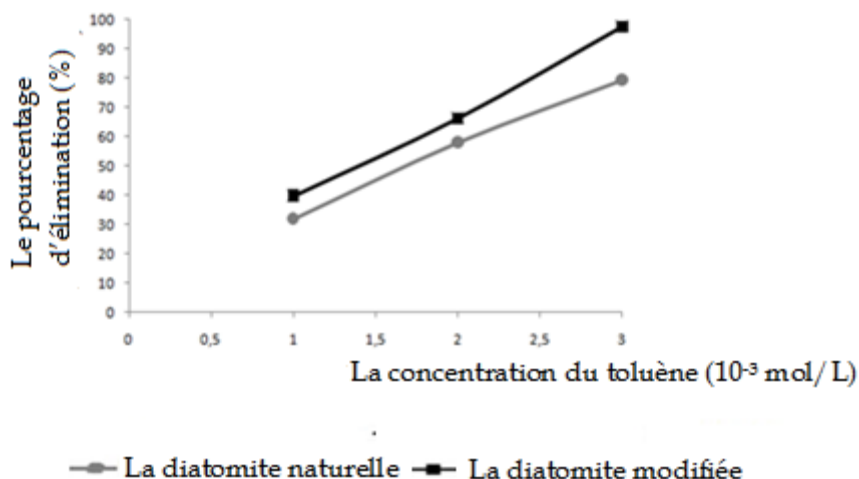


**Figure IV.1:** Effet du temps de contact sur l'adsorption du toluène par (a) la diatomite naturelle et (b) la diatomite modifiée (temps d'équilibre =180 min, pH=6, T=22°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g)

## I.2. Effet de la concentration initiale

Dans le but d'évaluer l'effet de la concentration initiale du toluène sur le processus d'adsorption, nous l'avons varié de  $0,5 \times 10^{-3}$  jusqu'à  $3 \times 10^{-3}$  mol/L. Les résultats indiquent que le taux d'élimination dépend fortement de la concentration initiale (Fig.IV.2). Ainsi, le pourcentage d'élimination augmente avec une augmentation de la concentration initiale. Malgré que le nombre de sites actifs vacants soient largement suffisants, la capacité d'adsorption à basse concentration est faible. Cela due à la petite quantité de molécules qui se lie à l'adsorbant. Des résultats similaires ont été trouvés pour l'adsorption du toluène, du benzène, du xylène et de

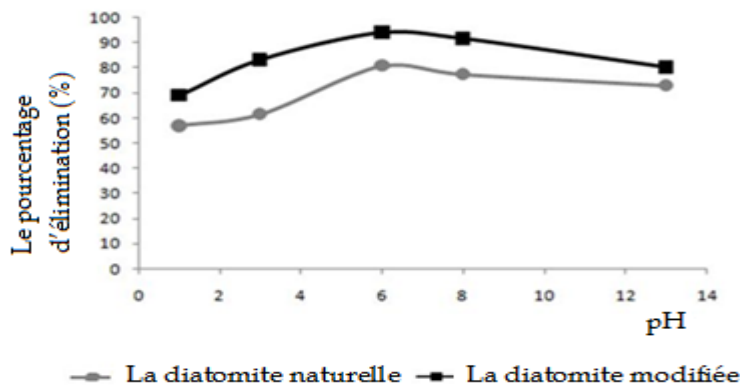
l'éthylbenzène par la montmorillonite modifiée par un tensioactif non ionique [115], ainsi que pour l'adsorption du toluène et du benzène par le charbon actif à base de noix de coco [116].



**Figure IV.2:** Effet de concentration initiale du toluène sur l'adsorption (temps d'équilibre =180 min, pH=6, T=22°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g).

### I.3. Effet du pH

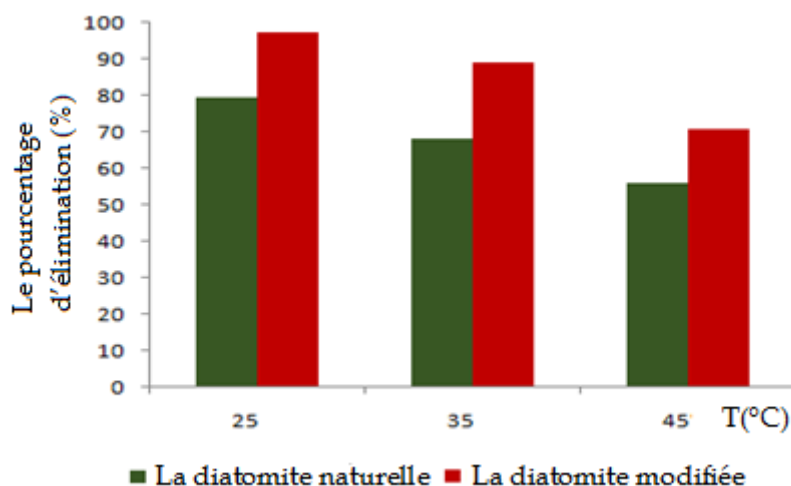
L'effet du pH de la solution (pH = 1-13) sur l'adsorption du toluène est présenté dans la Fig IV.3. Les valeurs du pH ont été variées de 1 jusqu'à 13. Une augmentation de la capacité d'adsorption des adsorbants a été remarquée à pH égale à 6. Dans une solution acide (pH <6), les principaux sites de liaison de l'adsorbant (qui sont les groupes hydroxyles) ont été protonés en raison de la présence d'une concentration élevée de  $H_3O^+$ . Ainsi, le nombre de sites de liaison disponibles a été diminué, ce qui entraîne un faible taux d'élimination du toluène. Cependant, lorsque le pH a atteint une solution basique (pH > 6), les groupes fonctionnels protonés ont été déprotonés et la répulsion électrostatique entre les ions chargés négativement a été augmentée, ce qui réduit l'efficacité de l'adsorption [117]. Nous pouvons déduire alors que la valeur optimale du pH pour l'élimination du toluène est 6.



**Figure IV.3:** Effet du pH sur l'adsorption du toluène ( $C_0$  (toluène) =  $3.10^{-3}$  mol/L, Temps d'équilibre = 180 min,  $T = 22^\circ\text{C}$ , vitesse d'agitation = 150 rpm, masse de l'adsorbant = 0.1 g).

#### I.4. Effet de la température

D'après la figure IV.4, nous pouvons voir clairement qu'une augmentation de température provoque une diminution de la quantité d'adsorption du toluène de 20% en moyenne. Cette diminution est due à l'amélioration du mouvement thermique, qui peut provoquer une désorption du polluant. La température optimale dans cette étude est la plus basse température utilisée :  $22^\circ\text{C}$  (Température ambiante).



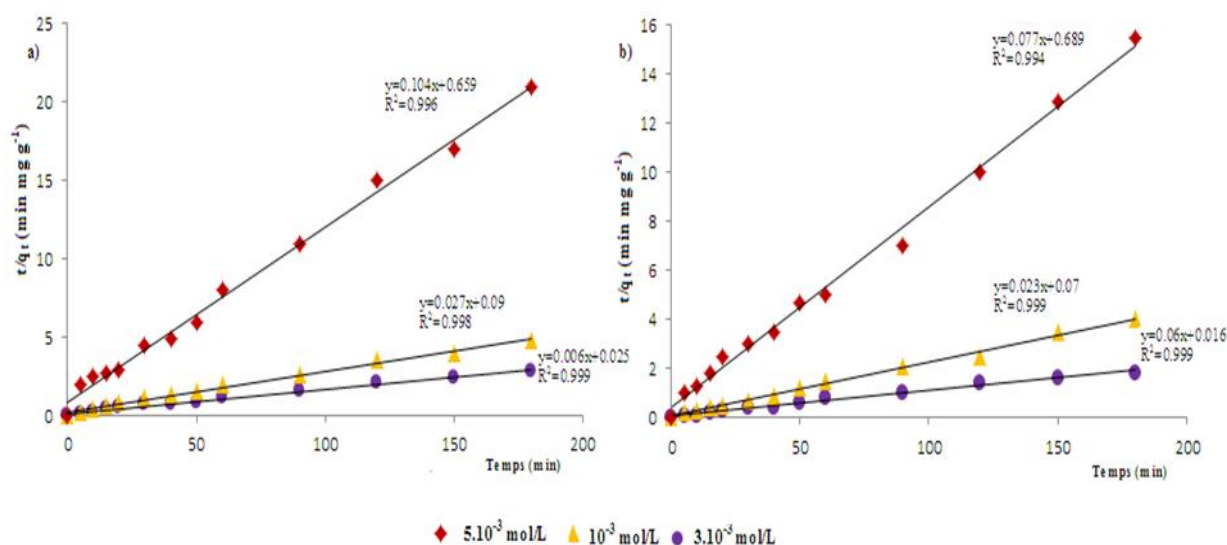
**Figure IV.4:** Effet de température sur l'adsorption du toluène par la diatomite naturelle et modifiée (temps d'équilibre = 180 min,  $\text{pH} = 6$ ,  $C = 3.10^{-3}$  mol/L, vitesse d'agitation = 150 rpm, masse de l'adsorbant = 0.1 g)

## II. LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La vitesse d'adsorption du toluène est une caractéristique importante. Pour cela, la cinétique d'adsorption a été étudiée à l'aide de l'équation cinétique du premier ordre (I.3) et l'équation cinétique du second ordre (I.6) (chapitre I). L'application du modèle de cinétique de pseudo second ordre obtenu est représentée par la figure IV.5. Les quantités adsorbées  $q_e$ , les constantes de deux modèles  $K_1$  et  $K_2$  et les coefficients de régression  $R^2$  pour les trois concentrations utilisées sont données sur le tableau IV.1. Au vu de ces résultats, il est clair que la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. Par ailleurs, les valeurs de  $R^2$  sont comprises entre 0,983 et 0,999 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre et qui sont comprises entre 0,591 et 0,954. De plus, les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  sont élevées et très proches des valeurs expérimentales. Ces deux dernières constatations pour l'adsorption sur la diatomite naturelle et modifiée, nous amènent à dire que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre [118].

**Tableau IV.1:** Paramètres de modèles cinétiques de l'adsorption du toluène

Les matériaux	Les modèles cinétiques	Les paramètres	0,510- ³mol/L	10- ³mol/L	310- ³mol/L
La diatomite naturelle		$q_{ecal}(mg/g)$	7,18	11,46	53,95
	Pseudo-premier ordre	$q_{eexp}(mg/g)$	9,18	35,53	141
		$K_1(min^{-1})$	0,015	0,011	0,016
		$R^2$	0,925	0,898	0,954
	La diatomite modifiée		$q_{ecal}(mg/g)$	10,10	37,037
Pseudo-second ordre		$q_{eexp}(mg/g)$	9,18	35,53	141
		$K_2(g/mg.min)$	0.0079	0,0081	0,144
		$R^2$	0,983	0,998	0,999
La diatomite modifiée			$q_{ecal}(mg/g)$	6,934	15,21
	Pseudo-premier ordre	$q_{eexp}(mg/g)$	12,11	41,78	160,036
		$K_1(min^{-1})$	0,013	0,016	0,008
		$R^2$	0,923	0,878	0,591
		$q_{ecal}(mg/g)$	12,99	43,48	166,67
Pseudo-deuxième ordre	$q_{eexp}(mg/g)$	12,11	41,78	160,036	
	$K_2(g/mg.min)$	0,0086	0,0022	0,0076	
	$R^2$	0,994	0,999	0,999	



**Figure IV.5 :** Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du toluène par la diatomite (a) naturelle et (b) modifiée

### III. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude des isothermes d'adsorption joue un rôle important pour la détermination des capacités maximales. Elles sont obtenues d'abord par la connaissance du temps de contact et ensuite par la représentation graphique de  $q_e$  et  $C_e$  ou  $q_e$  et  $C_e$ . Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'isotherme est de type S d'après la classification de Giles. Ce dernier indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. En raison de leur simplicité, les modèles cinétiques les plus courants utilisés sont ceux de Langmuir et Freundlich.

Les paramètres optimaux des équations de Langmuir et de Freundlich sont résumés dans le tableau IV.2. Les résultats montrent que les données expérimentales suivent bien le modèle de Freundlich en se basant sur les valeurs élevées du coefficient de détermination ( $R^2$ ), qui est 0,973 pour l'adsorption sur la diatomite naturelle et de 0,949 pour la diatomite modifiée. De plus, la constante  $1/n$  est supérieure à 1 ainsi que les valeurs de  $K_f$  sont de  $2 \times 10^{-4}$  pour la diatomite naturelle et  $8,69 \times 10^{-9}$  pour celle modifiée. D'autres part, le calcul donne des valeurs négatives de  $q_m$  ( $q_m = -12,99$  mg/g (diatomite naturelle),  $q_m = -0,150$  mg/g (diatomite modifiée) et  $K_l = -0,015$  L/mg (diatomite naturelle),  $K_l = -0,023$  L/mg (diatomite modifiée), à de faibles



concentrations. Nous pouvons déduire alors que l'adsorption du toluène ne suit pas l'hypothèse dans laquelle l'approche de Langmuir est considérée. La même approche a été observée dans une étude précédente où les valeurs de  $q_m$  et  $K_L$  de l'adsorption du toluène par la diatomite brute et thermique ont été trouvées négatives ( $q_m = -0,710, -0,024$  et  $-0,040$  mg/kg et  $K_L = -0,006, -0,032$  et  $-0,040$  L/mg) [119].

**Tableau IV.2:** Les paramètres des isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Toluène

	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$K_L$			$K_f$	$1/n$	$R^2$
	$q_m$ (mg/g)	(L/mg)	$R^2$			
La diatomite naturelle	-12,99	-0,015	0,973	$2,10^{-4}$	3,216	0,997
La diatomite modifiée	-0,150	-0,023	0,949	$8,69 \cdot 10^{-9}$	6,235	0,998

#### IV. ETUDES THERMODYNAMIQUES

Les valeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir de la pente de la droite de régression après  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ . D'après le tableau IV.3, les valeurs de  $\Delta^\circ G$  sont toutes négatives à différentes températures ce qui confirme que le processus d'adsorption du toluène est spontané. De plus, les valeurs de  $\Delta^\circ G$  varient de - 4 à 40 kJ mol<sup>-1</sup> et  $\Delta^\circ H$  se situe entre -20 et 0 kJ mol<sup>-1</sup> ce qui nous permet de conclure que la physisorption domine l'absorption du toluène. Nous remarquons de plus que les valeurs de  $\Delta^\circ S$  sont négatives ce qui nous amènent à conclure que l'adsorption est un processus de réaction exothermique, tandis que les valeurs de  $\Delta^\circ H$  suggèrent que le processus d'adsorption est un processus induit par enthalpie. La même observation a été trouvée par Fei Yu et al pour l'adsorption du toluène, l'éthylbenzène et l'xylène par les nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques. [120].

**Tableau IV.3:** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Toluène.

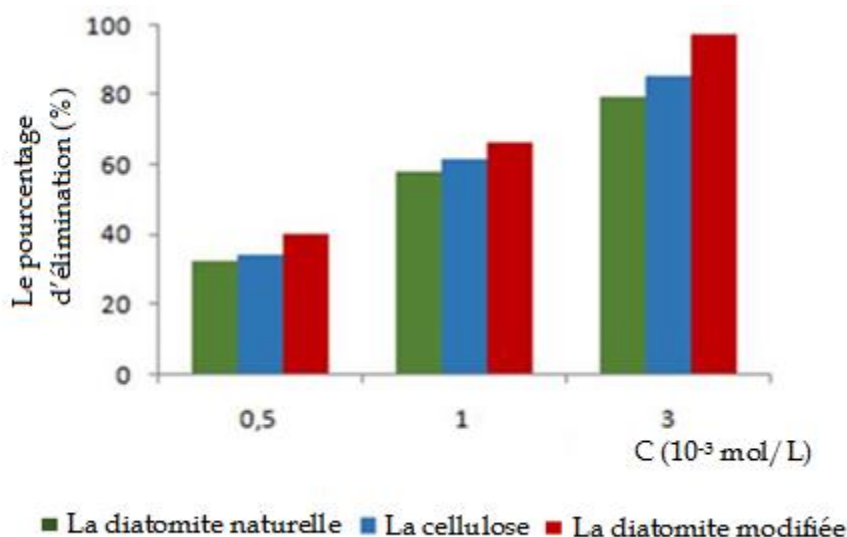
Les matériaux	T (°C)	$\Delta^{\circ}H(KJmol^{-1})$	$\Delta^{\circ}S(KJmol^{-1})$	$\Delta^{\circ}G(KJmol^{-1})$
La diatomite naturelle	22	-20,80	-0,05	-6,05
	32			-0,91
	42			-0,15
La diatomite modifiée	22	-9,41	-0,03	-6,56
	32			-0,5
	42			-0,07

## V.ETUDE COMPARATIVE

L'élimination du toluène a été réalisée à différentes concentrations initiales ( $0,5 \times 10^{-3}$  mol / L,  $1 \times 10^{-3}$  mol / L et  $3 \times 10^{-3}$  mol / L). La plus forte adsorption du toluène a été observée à la concentration initiale de  $3 \times 10^{-3}$  mol / L, 22 °C et à pH 6. La figure IV.6 montre que le taux d'élimination de la diatomite naturelle purifiée est de 79,33% (142,30 mg / g) et celui de la cellulose extraite des fibres de sisal est de 85,45% (153,31 mg / g). Cependant, la combinaison de diatomite-cellulose augmente directement la capacité d'adsorption jusqu'à 97,45% (161,43 mg/g). Après la modification, la cellulose a occupé les pores de la diatomite, ce qui provoque une diminution de la surface spécifique de la diatomite (de 117,2594 m<sup>2</sup>/ g à 3,2965 m<sup>2</sup>/g). Cependant, sa capacité d'adsorption augmente. Cette observation est due au fait que les deux composants interagissent avec les groupes hydroxyles à la surface de l'adsorbant créé à partir de la cellulose.

Malgré que la comparaison entre nos observations et d'autres études est difficile à cause de la différence de conditions de travail, mais elle est considérée toujours importante. Nous avons montré que la diatomite naturelle et modifiée a une capacité d'adsorption supérieure à celle de diatomite Iranienne naturelle utilisée dans une étude précédente, elle a éliminé 71,45% du toluène, et 96,91% après sa modification avec des nanoparticules d'oxyde de nickel [121]. Dans une autre étude, l'absorption maximale du toluène par la cellulose modifiée était de 82% après 180 minutes [122].

Abas et ses collaborateurs, par exemple, ont utilisé des nanotubes de carbone à parois multiples et du carbone imprégné d'oxyde de fer pour éliminer le toluène et le p-xylène de la solution aqueuse. Leurs expériences ont montré que l'adsorbant a éliminé 70% du toluène, pendant 2 h, à une concentration initiale égale à 100 ppm, à pH 6 et une vitesse de d'agitation de 200 rpm à 25 ° C [123].



**Figure IV.6:** Le pourcentage d'élimination du toluène par la cellulose et la diatomite naturelle et modifiée (temps d'équilibre =180 min, pH=6, T=22°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g)

## CONCLUSION

Dans cette étude, la diatomite naturelle et modifiée a été utilisée comme adsorbant pour éliminer le toluène d'une solution aqueuse. Les traitements chimiques ont été utilisés pour obtenir la cellulose à partir de fibre de sisal. Les effets des paramètres cinétiques de la cinétique d'adsorption et les isothermes d'adsorption ont été détaillés. Les résultats confirment que la cellulose provoque une augmentation significative de la capacité d'adsorption. Le pourcentage maximum d'élimination du toluène sur la diatomite naturelle était de 79,33% ainsi que l'adsorption maximale de la diatomite-cellulose était de 97,45%. Par conséquent, le pH joue un rôle crucial dans la capacité d'adsorption. Les résultats ont révélé l'effet du pH, les capacités maximales d'adsorption ont été atteintes à pH 6. La détermination de l'ordre de réaction montre que la cinétique d'adsorption a été bien

décrite par le modèle pseudo-second ordre. En outre, les données expérimentales suivent le modèle de Freundlich mieux que celui de Langmuir. En se basant sur ces observations, nous pouvons conclure que la combinaison de diatomite-cellulose est un excellent adsorbant pour l'élimination des hydrocarbures.

## **PARTIE II : ADSORPTION DES MATEAUX LOURDS PAR LA DIATOMITE ET LE PALYGORSKITE**

### **INTRODUCTION**

Afin de répondre à la forte demande de palygorskite, notre étude se concentre sur la synthèse de cette argile à partir de la diatomite Tunisienne en tant que matière première. Pour confirmer l'efficacité de l'argile préparée, elle a été utilisée pour éliminer le  $\text{Cu}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$  d'une solution aqueuse. Ensuite, l'effet de certains facteurs (temps de contact, concentration initiale, température et pH) sur le processus d'adsorption a été évalué. En outre, l'utilisation de modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre pour analyser les systèmes de sorption ont été étudiés et l'applicabilité de plusieurs modèles (Langmuir et Freundlich) a été évalué. Enfin, les paramètres thermodynamiques ont été calculés à différentes températures pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur de la diatomite et la palygorskite.

### **I. LES PARAMETRES INFLUENT L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS**

#### **I.1. Effet du temps de contact et la concentration initiale**

Le temps de contact est un facteur important qui affecte le processus d'adsorption. Les expériences ont été réalisées dans 50 mL de solution avec 0,5 g d'adsorbants à 25 °C. L'influence du temps de contact sur l'adsorption du cuivre et du nickel par les deux matériaux est illustrée dans la figure IV.7. Il est clair que, pendant les 20 premières minutes, l'efficacité d'élimination de 50 mg/L de solution de  $\text{Cu}^{2+}$  est rapide et atteint 73% et 85,44% sur la diatomite et la palygorskite, respectivement. En outre, et lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre (après 90 minutes), une augmentation du temps de contact a été remarquée, ce qui favorise l'augmentation de l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  jusqu'à 78,44% (par la diatomite) et 91% (par la

palygorskite). Le processus d'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  est effectué en deux phases différentes : une phase rapide qui se déroule pendant les 20 premières minutes et une deuxième phase lente qui commence après 20 min. La capacité d'adsorption de la diatomite était de 67,96% pendant la première étape de l'adsorption et augmente à 77,3% après les 20 min. Cependant, la capacité d'adsorption en(%) de palygorskite était 79,58% et augmente dans la seconde phase jusqu'à 89,97%. Cette observation est due à la saturation de la surface de l'adsorbant par le métal ce qui provoque la diminution des sites disponibles. Dans d'autres travaux, l'effet du temps de contact sur l'élimination de 20 mg/L de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  par le charbon actif a été étudié, l'adsorption des ions métalliques a été augmentée avec le temps et atteint un maximum après 20 min de contact [124].

La figure IV.8 montre que le (%) d'adsorption des ions métalliques dépend fortement de ses concentrations initiales. L'effet de la concentration initiale sur le (%) du processus d'adsorption a été effectué à une température ambiante et au pH initial choisit (4 pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et 7 pour le  $\text{Ni}^{2+}$ ). Les résultats indiquent que la capacité d'adsorption augmente positivement avec la concentration initiale de l'ion métallique. Ainsi, cette augmentation est due à la présence de la force motrice de concentration permettant une augmentation de la résidence entre l'adsorbant et la solution [125]. Une même observation dans une étude précédente de l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  sur trois matériaux (chitine (CH), chitosane (CS) et acide chitosane-éthylènediaminetétra-acétique (CS-EDTA)) [126].

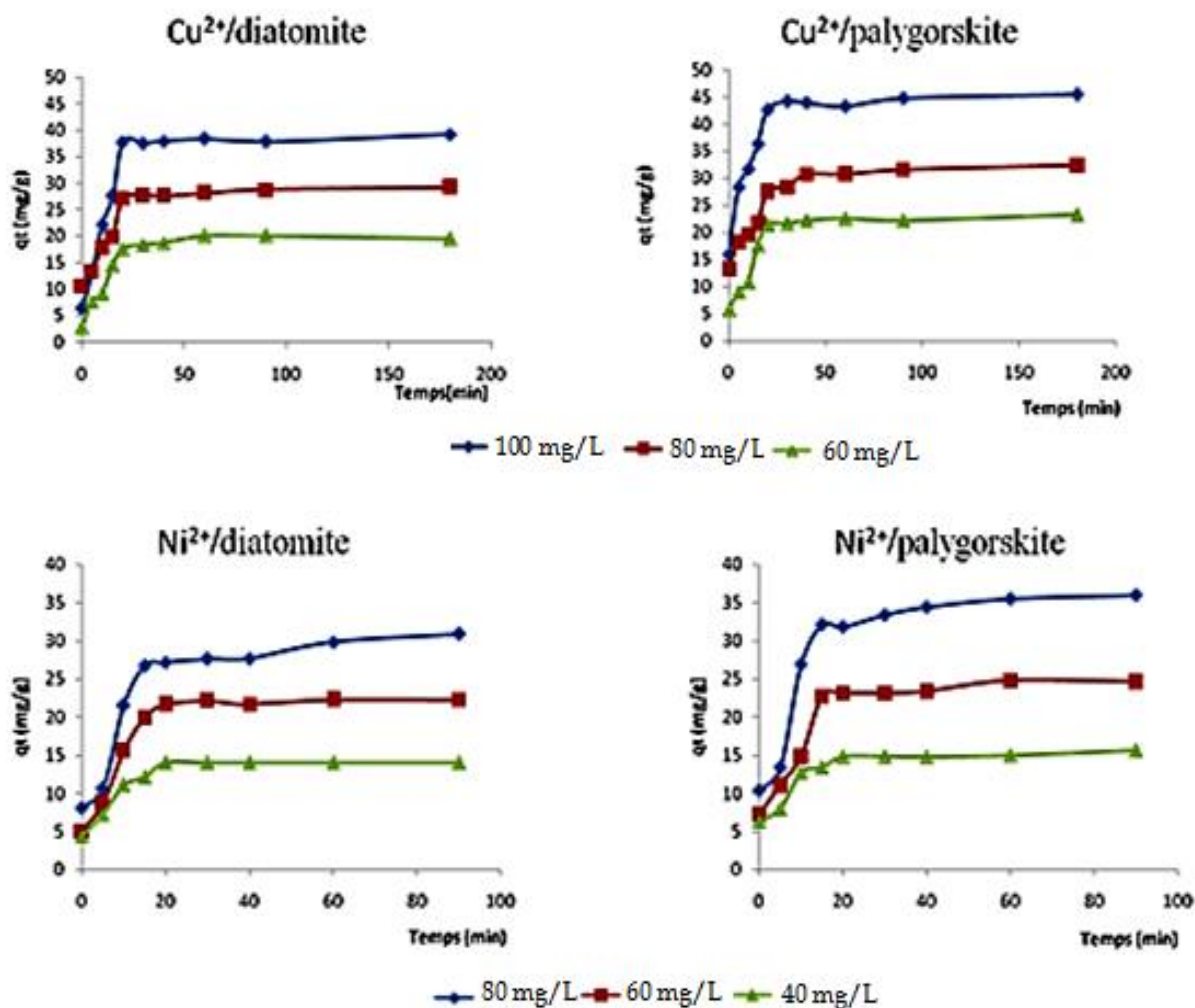
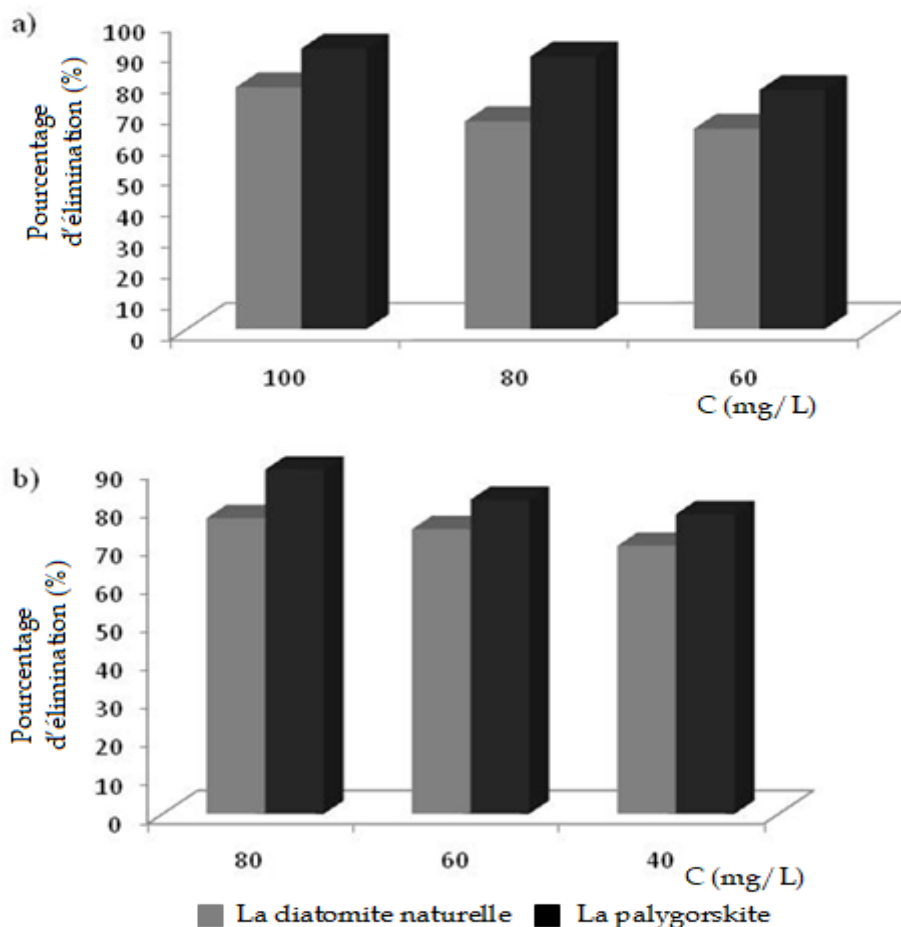


Figure IV.7: Effect du temps de contact sur l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite ( $m_{\text{adsorbent}}=0.5\text{g}$ ,  $v=300\text{rpm}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}}=4$ ,  $\text{pH}_{\text{Ni}^{2+}}=7$ ).



**Figure IV.8:** Le pourcentage d'élimination de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite ( $m_{\text{adsorbent}}=0.5\text{g}$ ,  $v=300\text{rpm}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}}=4$ ,  $\text{pH}_{\text{Ni}^{2+}}=7$ ).

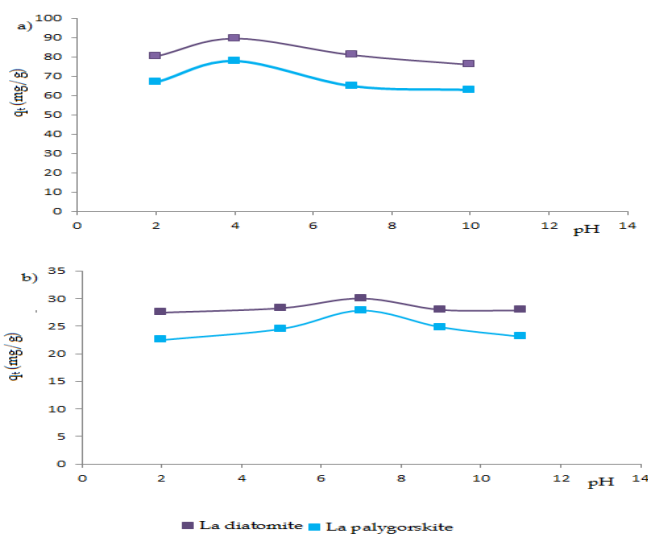
## I.2. Effet du pH

La valeur du pH d'une solution aqueuse est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Ainsi, cette dépendance est due à la consommation de l'ion métallique sous forme de précipités d'hydroxydes et à la compétition entre les ions hydrogènes et le métal. De plus, le mécanisme d'adsorption à la surface de l'adsorbant peut expliquer la nature de l'interaction physicochimique entre les ions métalliques et les sites actifs de diatomite ou de palygorskite dans la solution.

Afin de déterminer l'effet du pH, des expériences ont été effectuées à différents pH initiaux allant de 2 jusqu'à 11. L'analyse des résultats présentés dans la figure IV.9, permet de constater que la capacité d'adsorption de deux

matériaux est maximale à pH = 7 pour le Ni<sup>2+</sup> et à pH = 4 pour le Cu<sup>2+</sup>. Les ions de cuivre précipitent sous forme d'hydroxyde Cu(OH)<sub>2</sub> à pH > 4 et les ions de nickel précipitent sous forme d'hydroxyde Ni(OH)<sub>2</sub> à pH > 7. Ainsi, la précipitation de des hydroxides insolubles entraîne une diminution de la capacité d'adsorption et leur élimination de la solution à ces pH ne peut pas se produire par le processus d'adsorption.

En comparant notre étude à des anciennes recherches, nous trouvons ,par exemple, que l'adsorption de Ni<sup>2+</sup> et de Cu<sup>2+</sup> par les nanoparticules de γ-alumine, le pH optimal trouvé est de 6 pour le Ni<sup>2+</sup> et 5 pour Cu<sup>2+</sup>, il a été démontré que la capacité d'adsorption augmente avec le pH [127]. De plus, il a été confirmé par d'autres chercheurs que le pH optimal est 7 pour le Ni<sup>2+</sup> et 5 pour le Cu<sup>2+</sup>, adsorbés par le sable. L'effet de variation du pH a été expliqué, selon cette étude, par le type d'adsorbant, son comportement dans le solution et le type d'ions adsorbés [128].



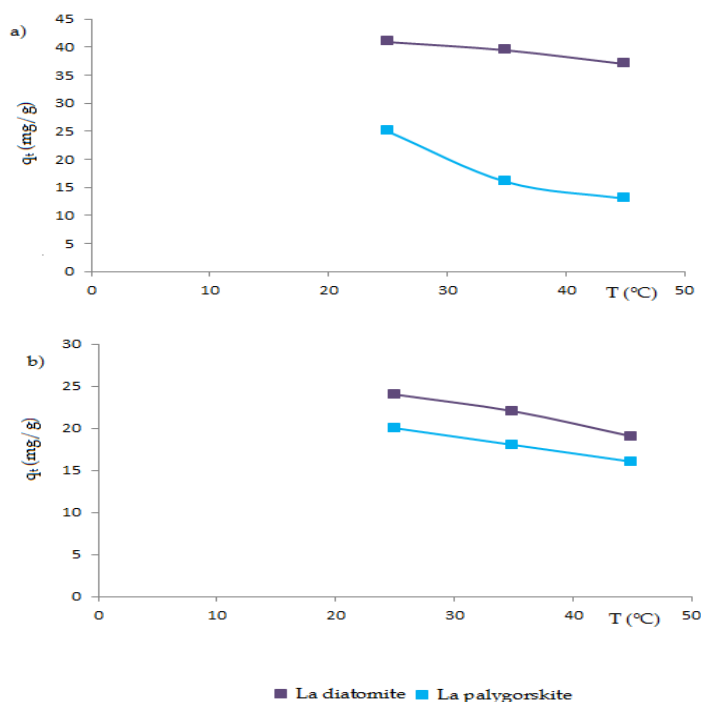
**Figure IV.9:** Effet du pH sur l'adsorption du Cu<sup>2+</sup> (a) et Ni<sup>2+</sup> (b) par diatomite et la palygorskite ( $m_{\text{adsorbent}}=0.5\text{g}$ ,  $v=300\text{rpm}$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{Ni}^{2+}}=80\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{Cu}^{2+}}=100\text{mg/L}$ ).

### I.3.Effet de la température

Dans cette étude, l'effet de la température sur la capacité d'adsorption a été étudié du 25 à 45 °C. La figure IV.10 montre que la température a un effet remarquable sur le taux d'adsorption. Nous constatons que l'augmentation de la



température provoque une diminution de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température aurait pour incidence de déstabiliser les forces physiques ce qui nous permet de conclure qu'il y a une valeur de température optimale qui favorise le phénomène d'adsorption.

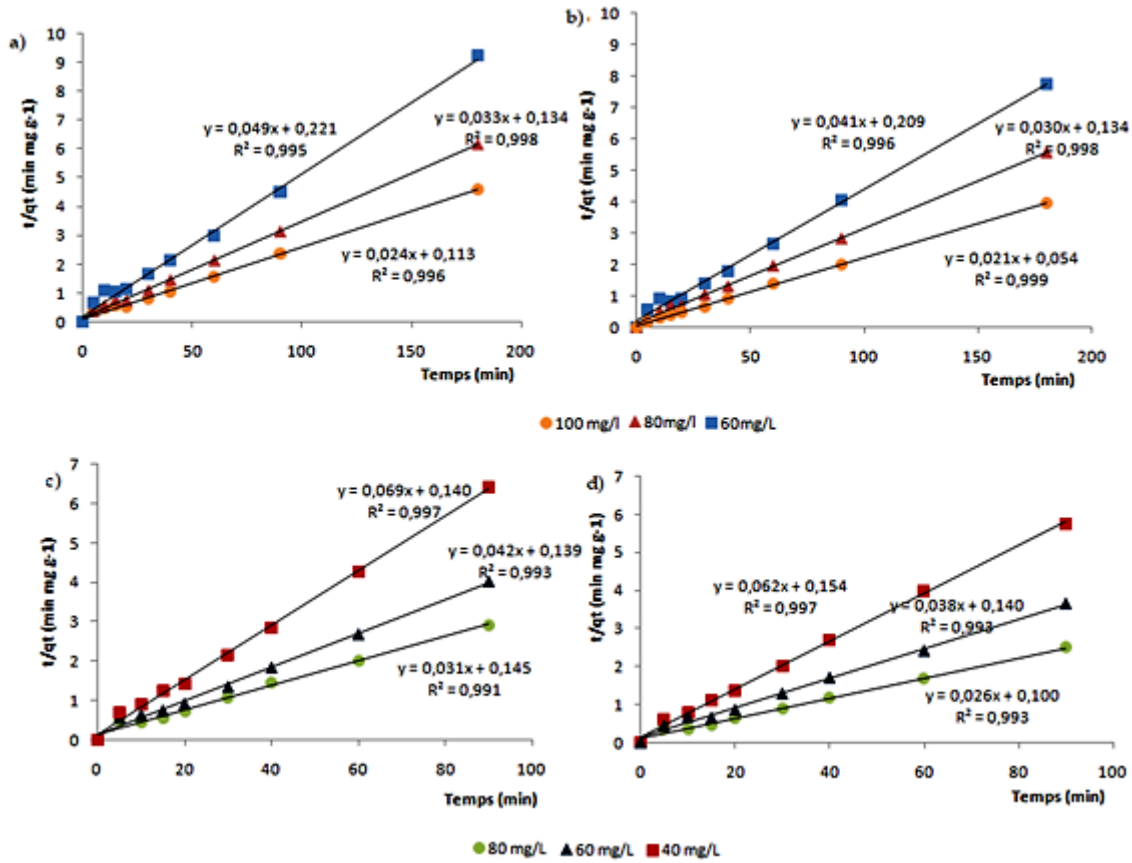


**Figure IV.10 :** Effet de la Température sur l'adsorption du Cu<sup>2+</sup> (a) et Ni<sup>2+</sup> (b) par la diatomite et la palygorskite ( $m_{\text{adsorbent}}=0.5\text{g}$ ,  $v=300\text{rpm}$  ( $m_{\text{adsorbent}}=0.5\text{g}$ ,  $v=300\text{rpm}$ ,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $C_{\text{Ni}^{2+}}=80\text{mg/L}$ ,  $C_{\text{Cu}^{2+}}=100\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}_{\text{Cu}^{2+}}=7$ ,  $\text{pH}_{\text{Ni}^{2+}}=4$ ).

## II. DETERMINATION DE L'ORDRE DE REACTION

La détermination de l'ordre de réaction a été réalisée par les deux modèles de pseudo premier et pseudo second ordre. Les résultats présentés dans le tableau IV.4 montrent que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) du modèle pseudo-second ordre est proche de 1 et que les valeurs de  $q_e$  calculées correspondent aux valeurs de  $q_e$  expérimentales (figure IV.11). Cependant, les résultats du modèle de pseudo-premier ordre sont complètement différents, avec un coefficient de corrélation loin de l'unité et les deux valeurs de  $q_e$  calculées et  $q_e$  expérimentales sont différentes. Le calcul prouve alors que le modèle de pseudo-second ordre

peut décrire l'adsorption cinétique de  $\text{Cu}^{2+}$  et de  $\text{Ni}^{2+}$  sur la diatomite et la palygorskite [129].



**Figure IV.11:** Application du modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite

a) application du modèle du second ordre pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par la diatomite naturelle.

c) Application du second ordre pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par la palygorskite.

d) application du modèle du second ordre pour l'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  par la diatomite naturelle.

d) Application du second ordre pour l'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  par la palygorskite.

**Tableau IV. 4:** Les paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ 

Adsorbants	Les modèles cinétiques	Paramètres	$\text{Ni}^{2+}$				$\text{Cu}^{2+}$	
			80 mg/L	60 mg/L	40 mg/L	100 mg/L	80 mg/L	60 mg/L
La diatomite	Pseudo-premier ordre	$q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	15,35	13,93	4,27	11,18	21,23	18,75
		$q_{\text{eexp}}(\text{mg/g})$	28,65	22,02	14,02	38,09	28,08	19,06
		$K_1(\text{min}^{-1})$	0,036	0,047	0,049	0,025	0,046	0,047
		$R^2$	0,815	0,796	0,765	0,553	0,869	0,965
	Pseudo-deuxième ordre	$q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	32,25	23,81	14,49	41,67	30,3	20,41
		$q_{\text{eexp}}(\text{mg/g})$	30,91	22,02	14,02	38,09	28,08	19,06
		$K_2(\text{g/mg.min})$	0,0067	0,013	0,034	0,0051	0,0081	0,0108
		$R^2$	0,991	0,993	0,997	0,996	0,996	0,995
La palygorskite	Pseudo-premier ordre	$q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	24,77	13,39	6,92	17,46	19,055	9,42
		$q_{\text{eexp}}(\text{mg/g})$	34,231	23,83	15,04	44,07	30,17	22,2
		$K_1(\text{min}^{-1})$	0,052	0,0743	0,047	0,032	0,034	0,0343
		$R^2$	0,925	0,811	0,803	0,68	0,907	0,753
	Pseudo-second ordre	$q_{\text{ecal}}(\text{mg/g})$	38,46	26,32	16,13	47,62	33,33	24,39
		$q_{\text{eexp}}(\text{mg/g})$	34,231	23,83	15,04	44,07	30,17	22,2
		$K_2(\text{g/mg.min})$	0,0068	0,0103	0,027	0,081	0,00671	0,00804
		$R^2$	0,993	0,993	0,997	0,999	0,998	0,996

### III. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les valeurs calculées à partir de ces deux modèles sont notées dans le tableau IV.5. L'adsorption de cuivre et de nickel peut être décrite par l'isotherme de Langmuir, en se basant sur leurs coefficients de corrélation qui est très proche de 1. Le tableau indique que la valeur de la capacité maximale d'adsorption sur la diatomite  $q_m$  calculée est de 111,10 mg/g, 90,91 mg/g pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$ , respectivement. Cependant, pour l'adsorption par la palygorskite,  $q_m$  est de 333,33 mg/g pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et de 166,67 mg/g pour le  $\text{Ni}^{2+}$ . En comparant les quantités maximales adsorbées

dans notre étude, à des études anciennes, nous trouvons que nos valeurs sont supérieures à  $q_m$  calculée par d'autres chercheurs. Praetal, par exemple, a trouvé une valeur de  $q_m$  égale à 295 mg/g pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  par la saponite et 129 mg/g pour le  $\text{Ni}^{2+}$  [130]. De plus, Igherese et ses collaborateurs ont démontré que la quantité maximale d'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  par le chitosane greffé à la polyaniline est de 83,30 mg/g [131]. Senthil Kumar a rapporté une quantité maximale d'adsorption de la noix de cajou de 18,868 mg/g [132]. Autre recherche confirme que la quantité de paille d'orge nécessaire à la biosorption de nickel est de 35,8 mg / g [133]. Le nickel a été aussi adsorbé par les résidus de grignons d'une usine d'huile d'olive, la quantité maximale adsorbée calculée dans ce travail est faible, elle est de 14,8 mg / g [134].

D'après la comparaison des valeurs calculées des quantités maximales adsorbées, il est clair que la palygorskite préparée à partir de la diatomite présente une bonne capacité d'absorption. La valeur élevée de  $q_m$  peut être due à la répartition homogène des sites à haute énergie à la surface de l'adsorbant.

Nous remarquons de plus, que la valeur de  $K_1$  pour l'adsorption par la diatomite est supérieure à celle de palygorskite, ce qui indique que les affinités de la surface de la diatomite sont plus faibles que celles à la surface de palygorskite. La valeur de  $n$ , calculée à partir de l'équation de Freundlich, est supérieure à 1, ce qui montre que l'adsorption est favorable et les valeurs élevées de  $K_f$  indiquent une très grande capacité d'adsorption pour l'adsorption de cuivre et de nickel en solution aqueuse.

**Tableau IV.5:** Les paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite.

	Les paramètres de Freundlich				Les paramètres de Langmuir		
	$K_f$	$1/n$	$r^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_l$ (L/mg)	$r^2$	
<b>La palygorskite</b>	$\text{Cu}^{2+}$	2,028	0,914	0,995	333,33	0,005	0,994
	$\text{Ni}^{2+}$	2,87	0,848	0,994	166,67	0,014	0,992
<b>La diatomite</b>	$\text{Cu}^{2+}$	3,062	0,694	0,999	111,10	0,014	0,999
	$\text{Ni}^{2+}$	2,42	0,757	0,995	90,91	0,0176	0,997

#### IV. ETUDE THERMODYNAMIQUE

L'effet de la température a été étudié de 25 °C jusqu'à 45 °C. Il a été démontré que la capacité d'adsorption de deux adsorbants diminue avec l'augmentation de la température. La diminution de l'absorption d'ions de cuivre et de nickel à une température plus élevée indique que l'adsorption est exothermique. Les paramètres thermodynamiques, tels que  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , ont été déterminés pour évaluer l'effet de la température. Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le tableau IV.6. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) et  $\Delta S^\circ$  ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) ont été obtenus à partir de la pente et de l'interception de la courbe de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ . En général, le changement d'énergie libre pour la physisorption se situe dans l'intervalle  $[-80-0]$   $\text{KJ.mol}^{-1}$  et la chimisorption est dans l'intervalle  $[-400-80]$   $\text{KJ.mol}^{-1}$ . Dans notre étude, les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont comprises entre -80 et 0  $\text{KJ.mol}^{-1}$  et elles sont négatives, ce qui montre que le phénomène d'adsorption est purement physique. Ainsi, le coefficient de distribution  $K_d$  augmente avec l'augmentation de la température, ce qui confirme le caractère exothermique de l'adsorption ce qui implique des faibles forces d'attraction de « van der Waals» d'où la diminution de la capacité d'adsorption à haute température [135]. De plus, les valeurs de  $\Delta S^\circ$  sont aussi négatives, cela correspond à

une diminution du degré de liberté des espèces adsorbées. Ce phénomène provoque la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-solution, entraînant une diminution en entropie au cours du processus d'adsorption. Les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ$  indiquent un processus d'adsorption spontané et favorable. Cependant, les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont positives à 35 et 45°C pour l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$ , ce qui indique que l'adsorption n'était ni favorable, ni spontanée [136].

**Tableau IV.6:** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par la diatomite et la palygorskite.

Les matériaux	Les ions métalliques	T (°C)	$\Delta^\circ\text{H}(\text{Kjmol}^{-1})$	$\Delta^\circ\text{S}(\text{Kjmol}^{-1})$	$\Delta^\circ\text{G}(\text{Kjmol}^{-1})$
	$\text{Cu}^{2+}$	25	-23,15	-0,069	-2,59
		35			-1,93
		45			-1,07
La palygorskite	$\text{Ni}^{2+}$	25	-17,70	-0,046	-3,99
		35			-3,71
		45			-9,19
La diatomite	$\text{Cu}^{2+}$	25	-22,34	-0,07	-0,56
		35			0,51
		45			0,85
	$\text{Ni}^{2+}$	25	-13,64	-0,039	-2,72
		35			-2,17
		45			-1,99

## CONCLUSION

Dans cette partie, la diatomite a été utilisée pour préparer la palygorskite. Ces deux adsorbants minéraux ont été utilisés et comparés pour l'élimination du cuivre et du nickel d'une solution aqueuse. D'après les résultats trouvés, nous pouvons déduire que la palygorskite a donné un taux d'élimination plus important que la diatomite naturelle. De plus, le maximum d'adsorption a été détecté à pH 4 pour le  $\text{Cu}^{2+}$  et à pH 7 pour le  $\text{Ni}^{2+}$ . De plus, les résultats obtenus à partir de différentes

concentrations initiales de deux métaux montrent que les isothermes de Freundlich et de Langmuir peuvent être utilisés pour décrire le processus d'adsorption. Cependant, La cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Les valeurs des paramètres thermodynamiques confirment que l'absorption des métaux lourds par la diatomite et la palygorskite est spontanée et exothermique. Suite à ces observations nous pouvons conclure que la diatomite Tunisienne a un bon potentiel à être utilisée comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds.

### **PARTIE III : ADSORPTION DES COLORANTS CATIONIQUES ET ANIONIQUES PAR LES BILLES DE DIATOMITE**

#### **INTRODUCTION**

Cette partie se concentre sur l'étude de l'élimination des colorants cationiques et anioniques qui a été effectuée par la technique d'adsorption en utilisant les billes de la diatomite. Le bleu de méthylène a été choisi comme un exemple d'un colorant cationique tandis que le rouge Congo a été choisi comme un exemple d'un colorant anionique. Les paramètres qui peuvent influencer sur la cinétique d'adsorption ont été évalués (variation de la concentration initiale, variation de la température et variation du pH). Puis, l'ordre de réaction a été déterminé par l'application du modèle de pseudo-premier et pseudo-second ordre. Ensuite les isothermes de Freundlich et Langmuir ont été évalués. Finalement, la détermination des paramètres thermodynamiques a été calculée à partir de la variation de la température.

#### **I. LES PARAMETRES OPTIMAUX POUR L'ADSORPTION DES COLORANTS**

##### **I.1. Effet du Temps de contact et de la concentration initiale du colorant**

D'après la figure IV.12, une augmentation du temps de contact entraîne une augmentation de la quantité du colorant adsorbée qui atteint ensuite un état d'équilibre. Il est clair que le processus d'adsorption est rapide pour la première étape de l'adsorption (du 0 jusqu'à 15 min pour le bleu du méthylène et du 0 jusqu'à 10 min pour le rouge Congo), puis le taux d'adsorption a ralenti pour toutes les concentrations initiales, qui s'approche progressivement de l'équilibre. Les états

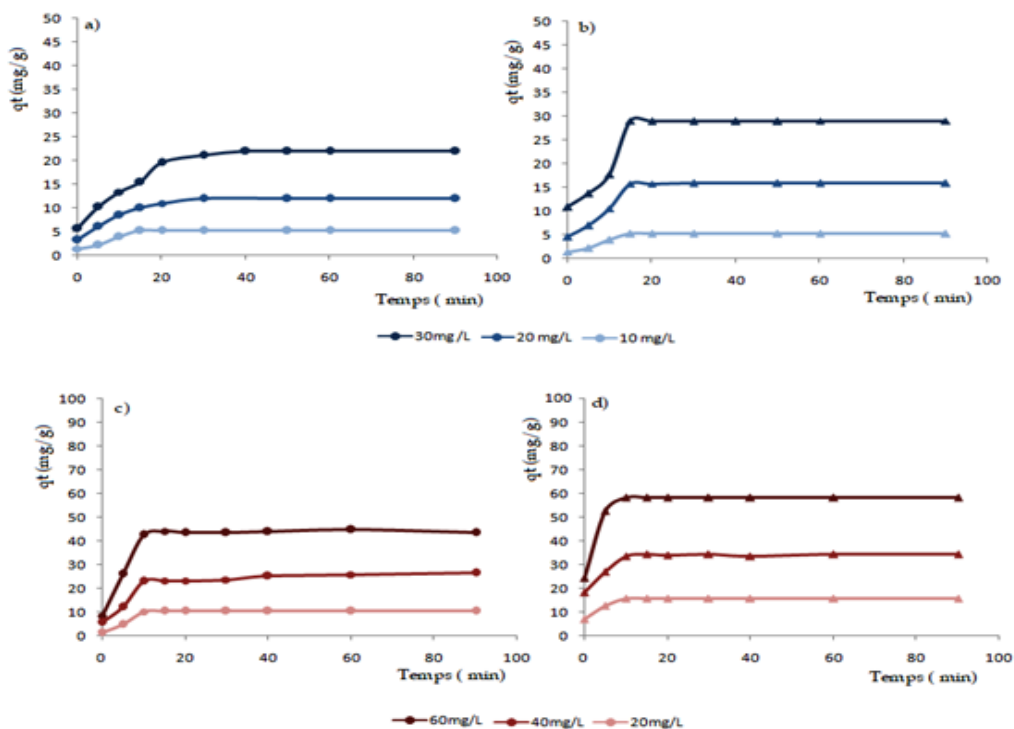
d'équilibre ont été atteints à environ 90 minutes pour toutes les concentrations initiales. Le pourcentage calculé pour la diatomite naturelle et modifiée reste constant après 90 minutes du contact, ce qui donne la capacité maximale d'adsorption du colorant. Cette observation est liée aux nombres des sites disponibles dans la première étape. Cependant, au bout de 90 minutes, la plupart des sites étaient occupés par l'adsorbat.

La concentration a été variée du 10 mg/L jusqu'à 30 mg/l pour le bleu de méthylène et du 20 mg/L jusqu'à 60mg/L pour le rouge Congo. D'après la figure IV.13, Le pourcentage maximal d'élimination du bleu de méthylène par la diatomite naturelle a été trouvé 73.15% (19.95 mg/g) à pH 6, à une vitesse d'agitation de 150 rpm, une dose d'absorbant de 0,1 g et à température ambiante (25°C) pour une concentration 30 mg/L. Tandis que ce pourcentage atteint 96.72% (30.02 mg/L) pour son adsorption par la diatomite modifiée dans les mêmes conditions de travail. Pour le rouge Congo, le pourcentage augmente du 72.63% (44.93 mg/L) jusqu'à 97.21% (85.32 mg/L), pour une concentration de 60mg/L, pH égale à 3, une vitesse d'agitation égale à 150 rpm et à température ambiante (25°C).

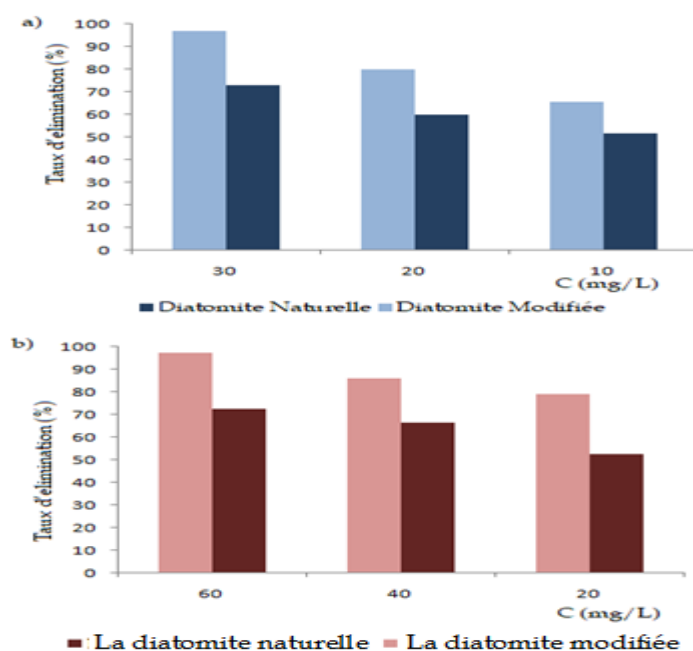
Nos observations concernant l'augmentation de la capacité de l'adsorption avec le temps du contact et la concentration initiale est en corrélation avec une autre recherche qui confirme l'augmentation du taux d'élimination du bleu de méthylène et du rouge Congo par le bentonite/zeolite-NaP. Ce matériau a été capable d'éliminer 94% du bleu de méthylène et 93% du rouge de Congo, après 720 min pour une concentration initiale égale à 5 mg /L [137].

Cependant, nos résultats confirment que la modification de la diatomite par l'alginate de sodium ne provoque une augmentation de la capacité d'adsorption remarquable qu'après l'ajout du charbon actif. Cette augmentation est due aux caractéristiques spécifiques du charbon actif tel que sa porosité et sa surface spécifique.





**Figure IV.12:** Effet du temps de contact sur l'adsorption des colorants :  
 a) Adsorption du bleu de méthylène par les billes de la diatomite naturelle b)  
 Adsorption du bleu de méthylène par les billes de la diatomite modifiée (temps  
 d'équilibre =100 min, pH=6, T=25°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de  
 l'adsorbant =0.1 g) // c) Adsorption du rouge Congo par les billes de la diatomite  
 naturelle d) Adsorption du bleu de méthylène par les billes de la diatomite naturelle  
 (temps d'équilibre =100 min, pH=3, T=25°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de  
 l'adsorbant =0.1 g).

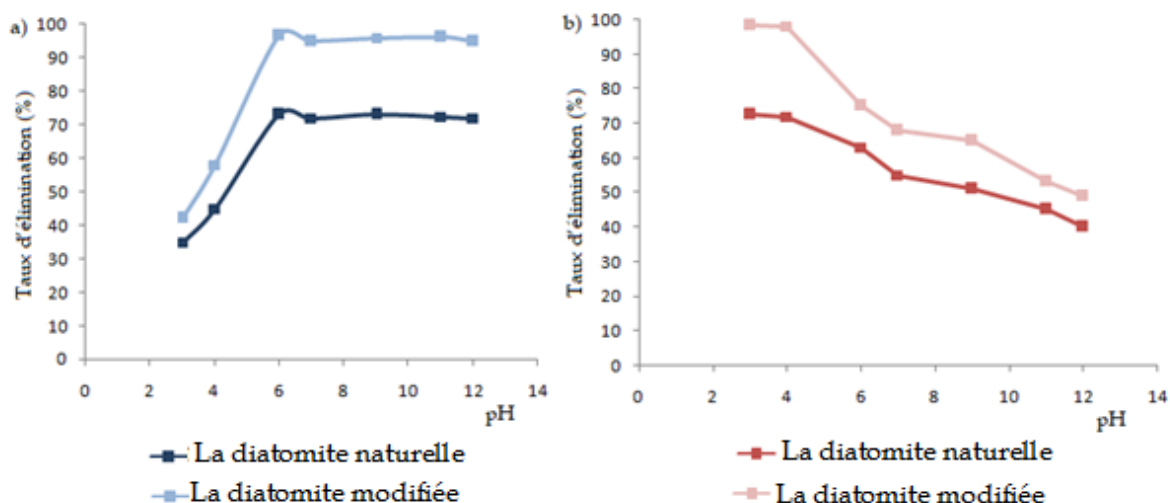


**Figure IV.13:** Le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène (a) naturelle (temps d'équilibre =100 min, pH=6, T=25°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g) et du rouge Congo (b) naturelle (temps d'équilibre =100 min, pH=3, T=25°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g).

## I.2. Effet du pH sur l'adsorption des colorants

La variation du pH joue un rôle important sur l'adsorption des colorants comme la figure IV.14 indique. D'après les deux courbes, nous constatons que le taux d'élimination maximal a été détecté à pH égale à 6 pour le bleu de méthylène à une concentration initiale de 30 mg/l et à pH égale à 3 pour le rouge Congo à une concentration initiale égale à 60 mg/L. L'évaluation de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption est liée essentiellement à la valeur du Pzc de l'adsorbant qui égale à 5.4. Cela indique que l'adsorbant porte une charge positive à pH inférieur à 5.4. Ainsi, dans un environnement acide, une attraction électrostatique se manifeste entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges positives de la surface des molécules du rouge Congo ce qui conduit à une capacité d'adsorption importante. Cependant, à pH supérieur à 5.4, l'excès de OH<sup>-</sup> à la surface de l'adsorbant implique une compétition entre les ions OH<sup>-</sup> et les molécules de colorant anionique, ce qui entraîne des forces répulsives entre les charges négatives des molécules de colorant anionique et les charges de surface de l'adsorbant, ce qui réduisent l'efficacité de l'adsorption du colorant et inversement pour les molécules du bleu de méthylène [138,139].

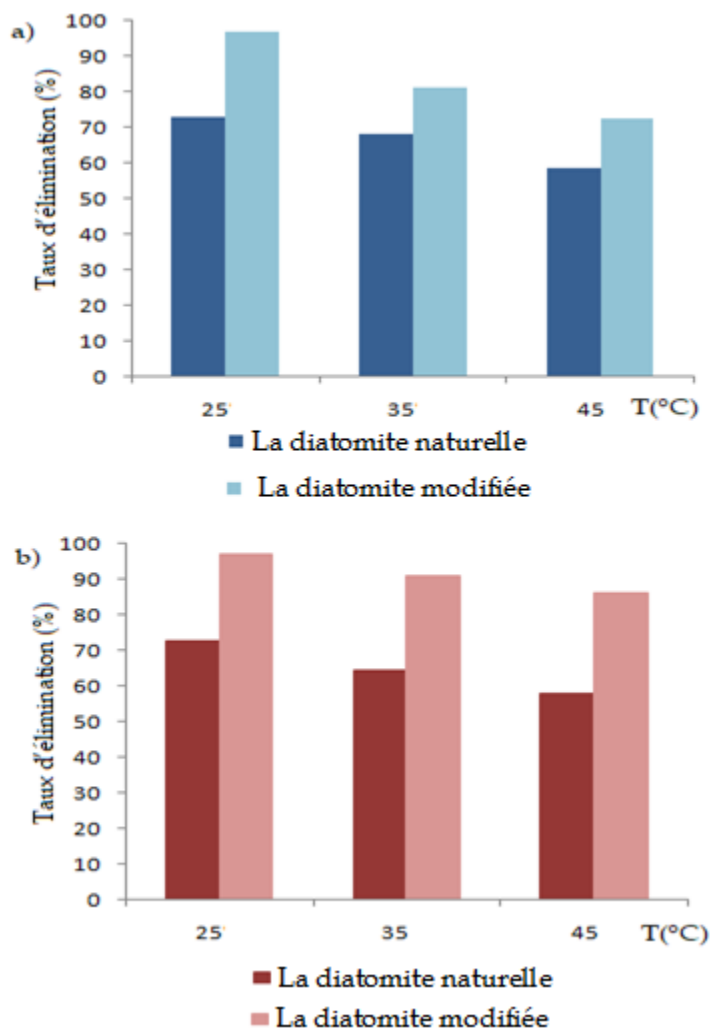
Des études antérieures ont été menés sur l'adsorption des colorants cationiques et anioniques. Nous pouvons cependant citer Zhi hui et al qui ont montré que le pH optimal pour l'adsorption du bleu de méthylène par les nanoparticules de silice mésoporeuses préparés avec la diatomite, était également à un pH basique [140]. Gulay et al ont utilisé le biomasse native modifié par l'amine et le carboxyle pour l'adsorption du rouge Congo, et ils ont constaté qu'un pH acide favorise la capacité d'adsorption [141].



**Figure IV.14:** Effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène (a) (temps d'équilibre =100 min, C=30 mg/L, T=25°C, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g) et du rouge Congo (b) (temps d'équilibre =100 min, pH=3, C=60 mg/L, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g)

### I.3.EFFET DE LA TEMPERATURE

La Figure IV.15 représente l'effet de la température sur la capacité d'adsorption de la diatomite naturelle et celle modifiée de deux colorants. La température a été variée de 25°C jusqu'à 45°C. Nous pouvons constater qu'une augmentation de température provoque une diminution du taux d'élimination des colorants. La température optimale dans notre étude correspond à 25°C.

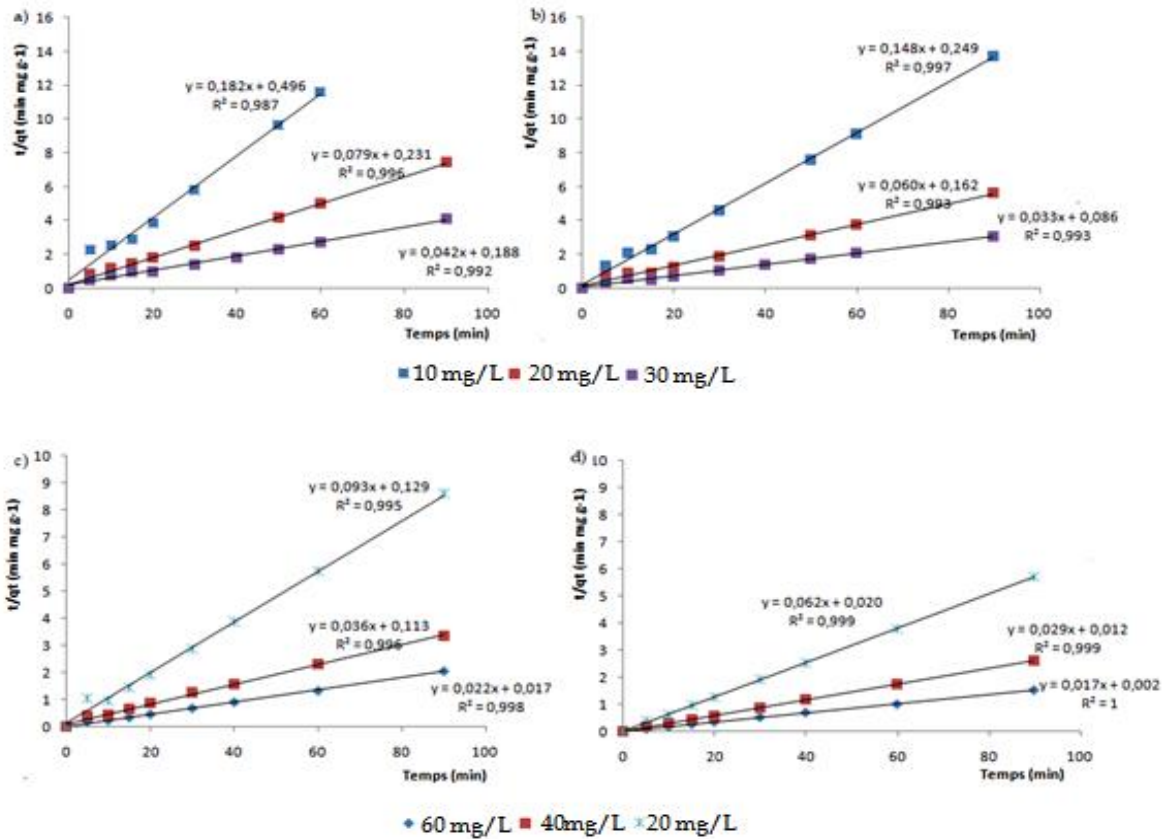


**Figure IV.15:** Effet de la température sur l'adsorption du bleu de méthylène (a) (temps d'équilibre =100 min, C=30 mg/L, pH= 6, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g) et du rouge Congo (b) (temps d'équilibre =100 min, pH=3, C=60 mg/L, vitesse d'agitation =150 rpm, masse de l'adsorbant =0.1 g)

## II. DETERMINATION DE L'ORDRE DE LA REACTION

Les résultats de l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge Congo ont été analysés par les modèles du pseudo-premier et pseudo second ordre (figure IV.16). Les constantes de vitesse d'adsorption ont été déterminées graphiquement. D'après le calcul obtenu indiqué dans le tableau IV.7, nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption puisque le coefficient de corrélation est très proche de 1 (varie de 0.987

jusqu'à 1). De même pour la valeur de la quantité adsorbée calculée qui est très proche de celle déterminée expérimentalement [142].



**Figure IV.16:** Application du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption des colorants par les billes de diatomite naturelle et les billes de diatomite modifiée  
a) application du modèle du second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène par les billes de la diatomite naturelle.  
c) Application du second ordre pour l'adsorption du bleu de méthylène par les billes de la diatomite modifiée.  
d) application du modèle du second ordre pour l'adsorption du rouge Congo par les billes de la diatomite naturelle.  
d) Application du second ordre pour l'adsorption du rouge Congo par les billes de la diatomite modifiée.

**Tableau IV. 7:** Les paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption des colorants

			Le bleu de méthylène			Le rouge Congo		
Les adsorbants	Les modèles cinétiques	Les paramètres	30 mg/L	20 mg/L	10 mg/L	20 mg/L	40 mg/L	60 mg/L
La diatomite naturelle	Pseudo-premier ordre	$q_{ecal}(mg/g)$	10,74	4,06	0,39	1,49	5,52	5,74
		$q_{eexp}(mg/g)$	22	12,03	5,18	10,51	25,9	45
		$K_1(min^{-1})$	0,034	0,039	0,029	0,019	0,013	0,016
		$R^2$	0,802	0,736	0,451	0,325	0,196	0,368
	Pseudo-second ordre	$q_{ecal}(mg/g)$	23,81	12,65	5,49	10,75	27,78	45,45
		$q_{eexp}(mg/g)$	22	12,03	5,18	10,51	25,9	45
		$K_2(g/mg.min)$	0,009	0,027	0,66	0,067	0,012	0,028
		$R^2$	0,992	0,996	0,987	0,995	0,996	0,998
La diatomite modifiée	Pseudo-premier ordre	$q_{ecal}(mg/g)$	3,622	3,88	0,64	0,76	2,19	2,25
		$q_{eexp}(mg/g)$	29,2	15,98	6,56	15,9	34,5	58,5
		$K_1(min^{-1})$	0,021	0,026	0,029	0,015	0,016	0,026
		$R^2$	0,456	0,653	0,548	0,348	0,419	0,592
	Pseudo-second ordre	$q_{ecal}(mg/g)$	30,3	16,67	6,76	16,13	34,48	58,82
		$q_{eexp}(mg/g)$	29,2	15,98	6,56			
		$K_2(g/mg.min)$	0,013	0,022	0,088	0,19	0,07	0,145
		$R^2$	0,993	0,993	0,997	0,999	0,999	1

### III. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption des colorants ont été décrites en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres de ces deux modèles sont reportés dans le tableau IV.8. D'après les résultats, la comparaison des coefficients de régression ( $R^2$ ) montre que, les isothermes d'adsorption sont mieux décrites par le modèle de Langmuir ( $R^2$  Langmuir >  $R^2$  Freundlich). Les quantités adsorbées maximales  $q_m$ . Les valeurs de n données par le modèle de Freundlich ( $1/n < 1$ ) indiquent que l'adsorption est favorable.

Nous pouvons conclure alors que l'adsorption du bleu de méthylène et du rouge Congo peut être mieux décrite par le modèle de Langmuir. Les mêmes résultats ont été reportés par Mangyu Liu et al pour l'adsorption de ces deux colorants par les coquilles de noix [143].



**Tableau IV.8:** Les paramètres de Langmuir et Freundlich de l'adsorption des colorants par les billes de la diatomite naturelle et modifiée.

		Les paramètres de Freundlich			Les paramètres de Langmuir		
		$K_f$	$1/n$	$r^2$	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$r^2$
La diatomite naturelle	Le bleu de méthylène	5,28	0,941	0,932	83,33	1,004	0,972
	Le rouge Congo	2,4	0,983	0,897	333,33	0,006	0,966
La diatomite modifiée	Le bleu de méthylène	3,13	0,906	0,979	100	0,032	0,989
	Le rouge Congo	8,27	0,73	0,997	700	0,011	0,999

#### IV. Etude thermodynamique

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont illustrées dans le tableau IV.9. Les valeurs de  $\Delta^{\circ}H$  et  $\Delta^{\circ}S$  ont été déterminées par le tracé de la courbe  $\ln K_d = f(1/T)$ . Nous constatons que toutes les valeurs de  $\Delta^{\circ}H$  sont négatives ce qui indique que le phénomène d'adsorption est physique. De plus, les valeurs négatives de  $\Delta S^{\circ}$  indiquent un processus d'adsorption spontané et favorable. Cependant, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}$  sont positives pour l'adsorption du bleu de méthylène à 45°C que l'adsorption n'était ni favorable, ni spontanée [144].

**Tableau IV.9:** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants par les billes de la diatomite naturelle et modifiée

Les Matériaux	Les Colorants	T (°C)	$\Delta^{\circ}\text{H}(\text{Kjmol}^{-1})$	$\Delta^{\circ}\text{S}(\text{Kjmol}^{-1})$	$\Delta^{\circ}\text{G}(\text{Kjmol}^{-1})$
La diatomite naturelle	Le bleu de Méthylène	25	-46,52	-0,16	-0,31
		35			-1,61
		45			2,78
	Le rouge Congo	25	-23,94	-0,073	-2,002
		35			-1,21
		45			-0,53
La diatomite modifiée	Bleu de Méthylène	25	-45,01	-0,078	-1,504
		35			-0,89
		45			0,077
	Le rouge Congo	25	-69,64	-0,077	-2,79
		35			-1,97
		45			-1,26

## CONCLUSION

Au terme de cette partie, nous pouvons conclure que les billes de la diatomite naturelle et celles de la diatomite modifiée par le charbon actif utilisées dans ce travail sont efficaces pour la décoloration de l'eau. Les expériences montrent que les colorants s'adsorbent bien par la diatomite Tunisienne. Un pH acide favorise l'adsorption des colorants anioniques tandis que celui basique favorise l'adsorption des colorants cationiques. Les cinétiques d'adsorption des colorants sont de même ordre (le pseudo second ordre) et les isothermes d'adsorption décrites mieux par le modèle de Langmuir. Ils peuvent suivre le modèle de Freundlich d'une manière satisfaisante aussi.

## PARTIE IV : REGENERATION DE LA DIATOMITE

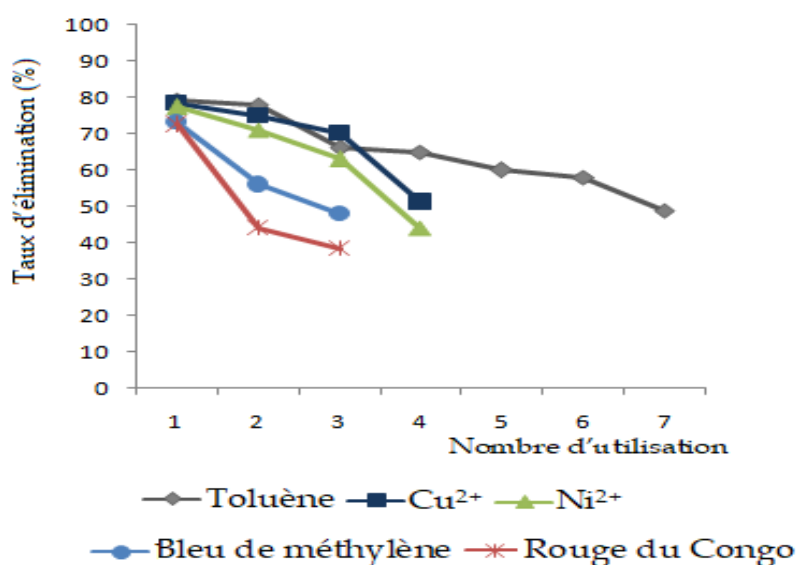
### INTRODUCTION

Le domaine de traitement d'eaux polluées comprend une première étape principale de séparation du polluant sur l'adsorbant. Cette étape a été réalisée avec succès dans les parties précédentes. Cependant, elle conduit au transfert du contaminant de la phase liquide vers la phase solide. La régénération des adsorbants chargés en polluant, permet essentiellement de réduire le coût financier et énergétique associé à tout procédé de séparation par adsorption. L'objectif développé dans cette partie est de s'appuyer sur le procédé de régénération à fin de tester la faisabilité de la diatomite Tunisienne.

### 1. LA REGENERATION DE LA DIATOMITE

La capacité de régénération et de recyclage est importante pour l'application pratique des adsorbants. Les adsorbants qui ont une excellente capacité d'adsorption ainsi qu'une propriété de désorption élevée réduiront le coût global ainsi que la protection économique et environnementale. Pour évaluer la possibilité de désorption et de réutilisation de la diatomite en tant qu'adsorbant, des expériences de régénération ont été menées. Nous avons mélangé une certaine quantité de diatomite utilisée avec une concentration connue de polluant dans le HCl pendant 24 h. Après le lavage de l'adsorbant par l'eau distillée et l'acétone, il a été réutilisé pour

l'adsorption des polluants (XI. Chapitre II). La capacité d'adsorption de la diatomite a été ainsi mesurée. Les cycles d'adsorption-désorption sont sept cycles pour l'élimination de toluène, quatre pour les métaux lourds et trois pour les colorants. Les taux d'élimination dans les conditions optimales sont illustrés dans la figure IV.17. Dans des études antérieures, il a été montré par Mesoud et al que 5 cycles de régénération ont été utilisés pour évaluer la capacité de billes charbon actif pour l'adsorption/désorption cyclique de composé organiques volatiles sous forme vapeur [145]. Dans une autre étude, il a été observé que les billes de la diatomite modifiée par le chitosan ont été réutilisées en 4 cycles adsorption-désorption pour l'élimination du zinc  $Zn^{2+}$  [146]. Yunlong et al ont montré que cinq expériences consécutives du cycle ont été réalisées pour l'adsorption du colorant organique par le B-cyclodextrine - oxyde de graphène - diatomite [147].



**Figure IV.17:** Le taux d'élimination des polluants organiques et inorganiques par la diatomite régénérée.

## CONCLUSION

L'étude de régénération de la diatomite a été effectuée avec succès. Les cycles d'adsorption-désorption sont sept cycles pour l'élimination du toluène, quatre pour les métaux lourds et trois pour les colorants. Nos résultats nous permettent de conclure que la diatomite tunisienne est susceptible d'être utilisée comme un

matériau adsorbant dans le domaine de traitement des eaux chargées en polluants comme elle est facile d'être régénérée.

## CONCLUSION GENERALE

Notre étude avait pour objectif principal de mettre en valeur le rôle de la diatomite Tunisienne pour la rétention des polluants organiques et inorganiques susceptibles d'être présents dans les eaux. Elle s'est inscrite dans une démarche de développement de techniques innovantes de décontamination des eaux. Pour atteindre notre objectif, nous avons développé et étudié d'une part les caractéristiques des adsorbants préparés, et d'autre part, démontrer l'intérêt du procédé d'adsorption liquide/ solide.

En premier lieu, la caractérisation physique et chimique de notre roche brute a permis de déduire qu'elle n'est pas pure et contient des impuretés comme la calcite. Cependant, le traitement avec la solution acide a éliminé ces impuretés ce qui explique l'augmentation de la quantité de silice ( $\text{SiO}_2$ ) du 22.60% jusqu'à 78.83%. Les analyses ont confirmé que la diatomite est riche en argile. Pour cela la palygorskite a été préparée avec succès ce qui favorise la présence des sels minéraux dans l'échantillon possédant des cristaux allongés avec ses faisceaux, caractéristiques de l'argile minérale. L'étude de la morphologie de la diatomite confirme sa structure poreuse, tandis qu'une modification avec des fibres de cellulose a provoqué l'occupation des pores ce qui diminue son volume poreux ainsi que la diminution de sa surface spécifique de  $117.254 \text{ m}^2/\text{g}$  jusqu'à  $3.2965 \text{ m}^2/\text{g}$ . La morphologie de la diatomite modifiée par l'alginate de sodium et le charbon actif a montré des nombreux renflements sur les billes de tous les composites ce qui prouve la présence d'une surface hétérogène et rugueuse. L'analyse par ATG de la diatomite a montré que la masse cette dernière reste stable de 25 à 900 °C, cependant la modification par la cellulose, provoque une perte de masse totale de 50% à partir de 290 °C. D'autre part, les résultats des analyses ATG de la diatomite modifiée par l'alginate du sodium et le charbon actif provoque deux pertes de masse.

En deuxième lieu, et afin de tester l'efficacité de la diatomite naturelle et modifiée pour la dépollution des eaux, notre choix s'est fixé sur le toluène, le cuivre, le nickel, le bleu de méthylène et le rouge Congo comme des exemples de polluants.

Les résultats de l'adsorption, ont montré que l'équilibre est atteint assez rapidement, 20 minutes pour le toluène, le cuivre et le nickel, 15 minutes pour le bleu de méthylène et 10 minutes pour le rouge Congo.

L'adsorption séparée a permis d'atteindre, à température ambiante, des taux d'élimination de 79.33% pour  $3.10^{-3}$  mol/L du toluène à pH égale à 6, 78.44% pour 100mg/L de cuivre à pH égale à 4, 79.58% pour 80mg/l de nickel à pH égale à 7, 73.15 % pour 30mg/l du bleu de méthylène à pH égale à 6 et 72.63% pour 60 mg/L du rouge Congo à pH égale à 3. Cependant, les modifications de la diatomite ont permis d'augmenter son rendement. Dans les mêmes conditions, la diatomite-cellulose a été capable d'éliminer 85.45% du toluène, la palygorskite a été plus efficace que la diatomite naturelle et a éliminé 91% du cuivre et 89.97% du nickel, l'alginate et le charbon actif augmente l'efficacité de la diatomite et ont augmenté le pourcentage d'adsorption jusqu'à 96.72% pour le bleu de méthylène et 97.21% pour le rouge Congo.

Notre étude a confirmé que le phénomène d'adsorption dépend fortement des paramètres tels que la concentration initiale, le pH et la température. Une augmentation de concentration de polluant dans l'eau a favorisé le processus d'adsorption.

Différentes valeurs optimales du pH ont été détecté ; nous avons déduit que le pH optimal pour le toluène est 6, Pour le cuivre et le nickel, l'adsorption maximale a été détecté à pH = 7 pour  $Ni^{2+}$  et à pH = 4 pour  $Cu^{2+}$ . Généralement, la précipitation de l'hydroxyde de cuivre et de l'hydroxyde de nickel entraînent une diminution de la capacité d'adsorption et leur élimination de la solution à ces pH ne peut pas se produire par le processus d'adsorption. L'évaluation de l'influence du pH sur l'adsorption des colorants est lié à la valeur du pH de charge zero de l'adsorbant ( $pH_{zc}$ ), l'adsorption maximale a été détecté à pH= 6 pour le colorant cationique et à pH =3 pour celui anionique.

L'étude de la cinétique de rétention concernant les Cinq éléments organiques et inorganiques a montré que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation

correspondants à chaque composé. Les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de coefficients de corrélation plus élevées indiquent la pertinence du modèle de Freundlich pour l'adsorption du toluène, et le modèle de Langmuir pour l'adsorption de métaux lourds et de colorants. L'étude des paramètres thermodynamiques a confirmé que le processus d'adsorption est spontané dans la plupart des cas et peu favorisé à une haute température.

Finalement, une étude de régénération de la diatomite a été effectuée. Les cycles d'adsorption-désorption sont sept cycles pour l'élimination du toluène, quatre pour les métaux lourds et trois pour les colorants.

Au vue de ces résultats nous pouvons confirmer que la diatomite tunisienne est susceptible d'être renforcée par des modifications de sa surface en utilisant des agents selon la nature et la composition de polluant que nous souhaitons déplacer. Elle peut être utilisée comme matériau adsorbant dans le domaine de traitement des eaux chargées en polluants comme elle est facile d'être régénérée.

Ce travail ouvre de perspectives relatives à la recherche et au développement industriel à long terme, d'une part de démontrer à l'échelle industrielle la faisabilité des adsorbants d'origine marine et d'autre part la valorisation des eaux traitées dans des différents domaines comme l'irrigation.



## LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Spulber and A. Sabbaghi, *Economics of water resources: from regulation to privatization*, vol. 13. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [3] ANDRÉ, Pierre, DELISLE, Claude E., et REVÉRET, Jean-Pierre. *L'évaluation des impacts sur l'environnement: processus, acteurs et pratique pour un développement durable*. Presses inter Polytechnique, 2003.
- [4] L. Chouba and N. M'zoughi, "Les métaux traces (Cd, Pb, Hg) et les hydrocarbures totaux dans les sédiments superficiels de la frange côtière du golfe de Gabès," *Bull. Inst. Natn. Scien. Tech. Mer Salammbô*, vol. 33, pp. 93-131, 2006.
- [5] D. Chandran, "A review of the textile industries waste water treatment methodologies," *Int. J. Sci. Eng. Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 392-403, 2016.
- [6] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Ávila, *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer, 2017.
- [7] M. J. Ahmed, P. U. Okoye, E. H. Hummadi, and B. H. Hameed, "High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue," *Bioresour. Technol.*, vol. 278, pp. 159-164, 2019.
- [8] N. Querejeta, M. Plaza, F. Rubiera, and C. Pevida, "Water vapor adsorption on biomass based carbons under post-combustion CO<sub>2</sub> capture conditions: Effect of post-treatment," *Materials (Basel)*, vol. 9, no. 5, p. 359, 2016.
- [9] W. H. Cheung, Y. S. Szeto, and G. McKay, "Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 15, pp. 2897-2904, 2007.
- [10] N. Ediz, İ. Bentli, and İ. Tatar, "Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 94, no. 3-4, pp. 129-134, 2010.
- [11] S. Nilsson and D. Pitt, *Protecting the atmosphere: the Climate Change Convention and its context*. Routledge, 2013.
- [12] ROYSTON, M. Claire, MANN, David, PICKERING-BROWN, Stuart, et al. *Apolipoprotein E! e2 allele promotes longevity and protects patients with Down's syndrome from dementia*. *Neuroreport: An International Journal for the Rapid Communication of Research in Neuroscience*, 1994.
- [13] M. Blumer, "Polycyclic aromatic compounds in nature," *Sci. Am.*, vol. 234, no. 3, pp. 34-45, 1976.

- [14] H. I. Abdel-Shafy and M. S. M. Mansour, "A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation," *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 1, pp. 107–123, 2016.
- [15] T. Dutta et al., "Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review," *Gcb Bioenergy*, vol. 9, no. 6, pp. 990–1004, 2017.
- [16] A. Fischer, M. Müller, and J. Klasmeier, "Determination of Henry's law constant for methyl tert-butyl ether (MTBE) at groundwater temperatures," *Chemosphere*, vol. 54, no. 6, pp. 689–694, 2004.
- [17] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, "Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 8, pp. 1758–1767, 2005.
- [18] BELLEY-VÉZINA, Véronique. *Vers un traitement durable des sols au Québec: possibilités et perspectives des traitements in situ des sols contaminés aux hydrocarbures.* Thèse de doctorat. Université de Sherbrooke, 2014.
- [19] T. Heidemann, H. Arnold, G. Hefele, and H. Wanjek, "Method for producing phthalic anhydride by means of catalytic vapor-phase oxidation of o-xylol/naphthalene mixtures." Google Patents, 26-Mar-2002.
- [20] J.-L. Besombes et al., "Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator," *Atmos. Environ.*, vol. 35, no. 35, pp. 6093–6104, 2001.
- [21] C. Barnier, "Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques." Institut National Polytechnique de Lorraine, 2009.
- [22] K. Dongo et al., "Exposition environnementale à des déchets contenant du mercaptan, des hydrocarbures aromatiques et de l'hydrogène sulfuré (Abidjan)," *Environnement, Risques & Santé*, vol. 8, no. 6, pp. 519–527, 2009.
- [23] A. Buet, "Impact biologique des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur l'anguille européenne: définition et validation de biomarqueurs in situ." Paris 11, 2002.
- [24] M. Saadat and A. Bahaoddini, "Hematological changes due to chronic exposure to natural gas leakage in polluted areas of Masjid-i-Sulaiman (Khozestan province, Iran)," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 58, no. 2, pp. 273–276, 2004.
- [25] N. A. S. Chebira, "Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales."

- [26] L. Prashanth, K. K. Kattapagari, R. T. Chitturi, V. R. R. Baddam, and L. K. Prasad, "A review on role of essential trace elements in health and disease," *J. dr. ntr Univ. Heal. Sci.*, vol. 4, no. 2, p. 75, 2015.
- [27] P. Duverneuil, B. Fenouillet, and C. Chaffot, "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents," 1997.
- [28] M. B. Arain, T. G. Kazi, M. K. Jamali, N. Jalbani, H. I. Afridi, and A. Shah, "Total dissolved and bioavailable elements in water and sediment samples and their accumulation in *Oreochromis mossambicus* of polluted Manchar Lake," *Chemosphere*, vol. 70, no. 10, pp. 1845–1856, 2008.
- [29] F. C. F. Barros et al., "Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads," *CLEAN-Soil, Air, Water*, vol. 36, no. 3, pp. 292–298, 2008.
- [30] G. Crini, "Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 38–70, 2005.
- [31] H. Nefzi, M. Abderrabba, S. Ayadi, and J. Labidi, "Formation of Palygorskite Clay from Treated Diatomite and its Application for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution," *Water*, vol. 10, no. 9, p. 1257, 2018.
- [32] M. Mahurpawar, "Effects of heavy metals on human health," *Int. J. Res. Granthaalayah*, vol. 530, pp. 1–7, 2015.
- [33] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques." Strasbourg, 2011.
- [34] E. Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques." Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [35] M. T. Lizaso, I. Moneo, B. E. Garcia, S. Acero, S. Quirce, and A. I. Tabar, "Identification of allergens involved in occupational asthma due to carmine dye," *Ann. Allergy, Asthma Immunol.*, vol. 84, no. 5, pp. 549–552, 2000.
- [36] K. B. Tan, M. Vakili, B. A. Horri, P. E. Poh, A. Z. Abdullah, and B. Salamatinia, "Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 150, pp. 229–242, 2015.
- [37] H. S. Rai, M. S. Bhattacharyya, J. Singh, T. K. Bansal, P. Vats, and U. C. Banerjee, "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 219–238, 2005.
- [38] M. Ghaedi, A.M. Ghaedi, F. Abdi, M. Roosta, A. Vafaei, A. Asghari, *Ecotoxicol. 337 Environ. Saf.*, vol.96, pp.110-338, 2013.

- [39] P. Kazemi, M. Peydayesh, A. Bandegi, T. Mohammadi, O. Bakhtiari, *Chem. Pap.*, vol.722, pp.67-339,2013.
- [40] M. Peydayesh and A. Rahbar-Kelishami, "Adsorption of methylene blue onto *Platanus orientalis* leaf powder: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 1014-1019, 2015.
- [41] S.Y. Lagergren, *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl., vol. 24, pp.1-39,1898.
- [42] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.*, vol.34, pp.451-465, 1999.
- [43] Freundlich H.M.F., *Z Phys. Chem.*, vol.57(A), pp.385-470, 1906.
- [44] Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.*, vol.38, pp. 95-2221, 1916.
- [45] Fiset, Jean-François. *Récupération de métaux en solution par adsorption sur différentes biomasses végétales: application à des effluents industriels*. Thèse de doctorat. Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, 2001.
- [46] S. Li et al., "Water Purification: Adsorption over Metal-Organic Frameworks," *Chinese J. Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 175-185, 2016.
- [47] X. Chong et al., "Near-infrared absorption gas sensing with metal-organic framework on optical fibers," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 232, pp. 43-51, 2016.
- [48] E. Menya, P. W. Olupot, H. Storz, M. Lubwama, and Y. Kiros, "Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: a review," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 129, pp. 271-296, 2018.
- [49] W. Fan, A. Chakraborty, and K. C. Leong, "Theoretical and experimental investigations of isosteric heats for water adsorption on silica gel surfaces," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 141, pp. 134-142, 2018.
- [50] K. Corum, A. Abbaspour Tamijani, and S. Mason, "Density functional theory study of arsenate adsorption onto alumina surfaces," *Minerals*, vol. 8, no. 3, p. 91, 2018.
- [51] A. F. D. de Namor, A. El Gamouz, S. Frangie, V. Martinez, L. Valiente, and O. A. Webb, "Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water," *J. Hazard. Mater.*, vol. 241, pp. 14-31, 2012.
- [52] A. Wolff, *Diatomaceous earth*, in: A. Wolff (Ed) *Britannica concise encyclopedia*, encyclopedia Inc., Peru, 2006
- [53] G. P. Fulton, "Diatomaceous earth filtration for safe drinking water," 2000.
- [54] H. Bakr, "Diatomite: its characterization, modifications and applications," *Asian J. Mater. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 121-136, 2010.

- [55] W.-T. Tsai, C.-W. Lai, and K.-J. Hsien, "Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 297, no. 2, pp. 749–754, 2006.
- [56] H. Meradi, L. Atoui, L. Bahloul, K. Labiod, and F. Ismail, "Characterization of diatomite from Sig region (West Algeria) for industrial application," *Manag. Environ. Qual. An Int. J.*, vol. 27, no. 3, pp. 281–288, 2016.
- [57] Ö. Demirbaş and C. Yıldız, "Optimization of Adsorption of Textile Dye onto Diatomite," *Asian J. Phys. Chem. Sci.*, pp. 1–9, 2016.
- [58] H. A. Alyosef et al., "Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 132, pp. 17–25, 2014.
- [59] Y. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, and M. F. Tutunji, "Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite," *Water Res.*, vol. 35, no. 15, pp. 3724–3728, 2001.
- [60] N. Caliskan, A. R. Kul, S. Alkan, E. G. Sogut, and I. Alacabey, "Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 193, pp. 27–36, 2011.
- [61] J. Wu, Y. S. Yang, and J. Lin, "Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 127, no. 1–3, pp. 196–203, 2005.
- [62] W. Xiong and J. Peng, "Development and characterization of ferrihydrite-modified diatomite as a phosphorus adsorbent," *Water Res.*, vol. 42, no. 19, pp. 4869–4877, 2008.
- [63] W. Xiong, J. Peng, and Y. Hu, "Chemical analysis for optimal synthesis of ferrihydrite-modified diatomite using soft X-ray absorption near-edge structure spectroscopy," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 36, no. 10, p. 557, 2009.
- [64] H. Hadjar et al., "Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 3, pp. 219–226, 2008.
- [65] GRIGORYAN, G. O., KHACHATRYAN, A. A., et GRIGORYAN, K. G. Modification transformation of diatomite into  $\beta$ -cristobalite. *Khim. Zh. Arm*, 2007, vol. 60, pp. 47–47, 2007.
- [66] K. G. Grigoryan, G. A. Arutunyan, L. G. Baginova, and G. O. Grigoryan, "Synthesis of calcium hydromonosilicate from diatomite under hydrothermal conditions and its transformation into wollastonite," *Theor. Found. Chem. Eng.*, vol. 42, no. 5, pp. 583–585, 2008.

- [67] K.-J. Hsien, W.-T. Tsai, and T.-Y. Su, "Preparation of diatomite-TiO<sub>2</sub> composite for photodegradation of bisphenol-A in water," *J. sol-gel Sci. Technol.*, vol. 51, no. 1, pp. 63-69, 2009.
- [68] M. L. Pantoja, H. Jones, H. Garelick, H. G. Mohamedbaker, and M. Burkitbayev, "The removal of arsenate from water using iron-modified diatomite (D-Fe): isotherm and column experiments," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 495-506, 2014.
- [69] P. Xia et al., "Synthesis and characterization of MgO modified diatomite for phosphorus recovery in eutrophic water," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 62, no. 1, pp. 226-235, 2016.
- [70] X. He, Q. Yang, L. Fu, and H. Yang, "Synthesis and magnetic property of SiO<sub>2</sub> coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/palygorskite," *Funct. Mater. Lett.*, vol. 8, no. 05, p. 1550056, 2015.
- [71] S. Lai, L. Yue, X. Zhao, and L. Gao, "Preparation of silica powder with high whiteness from palygorskite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 432-437, 2010.
- [72] J. Deng et al., "X-ray ptychographic and fluorescence microscopy of frozen-hydrated cells using continuous scanning," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 445, 2017.
- [73] X. Zhou et al., "XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: A critical review," *Solid Earth Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 16-29, 2018.
- [74] H. Rahmania and A. Rohman, "The employment of FTIR spectroscopy in combination with chemometrics for analysis of rat meat in meatball formulation," *Meat Sci.*, vol. 100, pp. 301-305, 2015.
- [75] Q.-V. Bach and W.-H. Chen, "Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): a state-of-the-art review," *Bioresour. Technol.*, vol. 246, pp. 88-100, 2017.
- [76] S.E.CHITOUR « Chimie des surfaces, introduction à la catalyse » Edition OPU. Alger 1981
- [77] D.E.Nembury et al, *Anal. Chem.*, vol.62, pp 1159A, 1245A, 1990.
- [78] D. Son, B. Hai, V. Quang Mai, D. Xuan Du, N. Hai Phong, and D. Quang Khieu, "A study on astrazon black AFDL dye adsorption onto Vietnamese diatomite," *J. Chem.*, vol. 2016, 2016.
- [79] E. Haque, V. Lo, A. I. Minett, A. T. Harris, and T. L. Church, "Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101 (Al)," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 1, pp. 193-203, 2014.
- [80] URRUZOLA, Iñaki, SERRANO, Luis, LLANO-PONTE, Rodrigo, et al. Obtaining of eucalyptus microfibrils for adsorption of aromatic compounds in aqueous solution. *Chemical engineering journal*, vol. 229, pp. 42-49, 2013.

- [81] Z. Ding and R. L. Frost, "Study of copper adsorption on montmorillonites using thermal analysis methods," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 269, no. 2, pp. 296-302, 2004.
- [82] ZHOU, Zhiyong, KONG, Delong, ZHU, Huiying, et al. Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of Ni (II) ions from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, vol. 341, pp. 355-364, 2018.
- [83] R. Gong, M. Li, C. Yang, Y. Sun, and J. Chen, "Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull," *J. Hazard. Mater.*, vol. 121, no. 1-3, pp. 247-250, 2005.
- [84] M. Alok, M. Jyoti, M. Arti, and V. K. Gupta, "Adsorptive removal of hazardous anionic dye" Congo red" from wastewater using waste materials and recovery by desorption.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 340, no. 1, pp. 16-26, 2009.
- [85] I. Korus and M. Rumińska, "UV spectrophotometric studies of Cu (II) ions separation by ultrafiltration enhanced with poly (sodium acrylate)," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 3, pp. 1436-1442, 2016.
- [86] A. Bermejo-Barrera, P. Bermejo-Barrera, and F. B. Martinez, "Simultaneous determination of copper and cobalt with EDTA using derivative spectrophotometry," *Analyst*, vol. 110, no. 11, pp. 1313-1315, 1985.
- [87] X. Zhang and X. Wang, "Adsorption and desorption of nickel (II) ions from aqueous solution by a lignocellulose/montmorillonite nanocomposite," *PLoS One*, vol. 10, no. 2, p. e0117077, 2015.
- [88] S. Zhang, M. Cui, Y. Zhang, Z. Yu, and C. Meng, "Synthesis of zeolite Y from diatomite and its modification by dimethylglyoxime for the removal of Ni (II) from aqueous solution," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 80, no. 1, pp. 215-225, 2016.
- [89] X. Zhang et al., "Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework," *J. Hazard. Mater.*, vol. 366, pp. 140-150, 2019.
- [90] S. Lukman, M. H. Essa, N. D. Mu'azu, A. Bukhari, and C. Basheer, "Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: influence of initial pH," *J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1-15, 2013.
- [91] Y. Li, H. Xiao, M. Chen, Z. Song, and Y. Zhao, "Absorbents based on maleic anhydride-modified cellulose fibers/diatomite for dye removal," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 19, pp. 6696-6704, 2014.
- [92] E. Kır, H. Oruc, I. Kır, and T. Sardohan-Koseoglu, "Removal of fluoride from aqueous solution by natural and acid-activated diatomite and ignimbrite materials," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 46, pp. 21944-21956, 2016.

- [93] D. B. AP and P. Pushpaaletha, "Acid Activated Palygorskite: An Efficient Solid Acid Catalyst for Acetylation Reactions–A Comparative Study," *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 6, pp. 3106–3111, 2018.
- [94] A. Benhouria, M. A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, and B. H. Hameed, "Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue," *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 621–630, 2015.
- [95] GARCÍA-ROMERO, E. et SUÁREZ, M. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals*, vol. 58, pp. 1-20, 2010.
- [96] K. M. A. Simões, B. L. Novo, A. A. S. Felix, J. C. Afonso, L. C. Bertolino, and F. A. N. G. Silva, "Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals," in *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2017*, Springer, 2017, pp. 261–267.
- [97] L. S. Belaroui, L. Dali Youcef, A. Ouali, A. Bengueddach, and A. Lopez Galindo, "Mineralogical and chemical characterization of palygorskite from East-Algeria," *Rev. Soc. Esp. Miner. Macla*, vol. 19, 2014.
- [98] Y. Cai, J. Xue, and D. A. Polya, "A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 66, no. 2, pp. 282–288, 2007.
- [99] G. Sheng et al., "Adsorption of Pb (II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 339, no. 1–3, pp. 159–166, 2009.
- [100] M. L. de G. da Silva et al., "Palygorskite organophilic for dermatopharmaceutical application," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 115, no. 3, pp. 2287–2294, 2014.
- [101] BOUDRICHE, L., HAMDI, B., KESSAÏSSIA, Z., et al. An assessment of the surface properties of milled attapulgite using inverse gas chromatography. *Clays and Clay Minerals*, vol. 58, pp. 143-153, 2010.
- [102] J. Mohammed, N. S. Nasri, M. A. A. Zaini, U. D. Hamza, and F. N. Ani, "Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH<sub>3</sub>," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, pp. 245–255, 2015.
- [103] ILIA, Ioanna, STAMATAKIS, Michael, et PERRAKI, Theodora. Mineralogy and technical properties of clayey diatomites from north and central Greece. *Open Geosciences*, vol. 1, pp. 393-403, 2009.
- [104] L. Jiang, L. Liu, S. Xiao, and J. Chen, "Preparation of a novel manganese oxide-modified diatomite and its aniline removal mechanism from solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 284, pp. 609–619, 2016.



- [105] Y. Du, X. Wang, J. Wu, C. Qi, and Y. Li, "Adsorption and photoreduction of Cr (VI) via diatomite modified by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods," *Particuology*, vol. 40, pp. 123–130, 2018.
- [106] R. Rusmin, B. Sarkar, B. Biswas, J. Churchman, Y. Liu, and R. Naidu, "Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application," *Appl. Clay Sci.*, vol. 134, pp. 95–102, 2016.
- [107] R. Pereira, A. Tojeira, D. C. Vaz, A. Mendes, and P. Bártolo, "Preparation and characterization of films based on alginate and aloe vera," *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, vol. 16, no. 7, pp. 449–464, 2011.
- [108] F. W. Shaarani and B. H. Hameed, "Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol," *Chem. Eng. J.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 180–185, 2011.
- [109] J. C. T. Rezende, V. H. S. Ramos, H. A. Oliveira, R. M. P. B. Oliveira, and E. Jesus, "Removal of Cr (VI) from Aqueous Solutions Using Clay from Calumbi Geological Formation, N. Sra. Socorro, SE State, Brazil," in *Materials Science Forum*, 2018, vol. 912, pp. 1–6.
- [110] AL-DEGS, Y., KHRAISHEH, M. A. M., et TUTUNJI, M. F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Research*, 2 vol. 35, pp. 3724-3728,2001.
- [111] Y. Du, X. Wang, J. Wu, C. Qi, Y. Li, Adsorption and photoreduction of Cr(VI) via diatomite modified by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>nanorods, *Particuology.*, 2018.
- [112] R. Giustetto and R. Compagnoni, "An unusual occurrence of palygorskite from Montestrutto, Sesia-Lanzo zone, internal Western Alps (Italy)," *Clay Miner.*, vol. 46, no. 3, pp. 371–385, 2011.
- [113] M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, S. J. Allen, and M. N. Ahmad, "The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth," *J. Environ. Manage.*, vol. 69, no. 3, pp. 229–238, 2003.
- [114] M. A. Al-Ghouti, M. A. M. Khraisheh, M. N. M. Ahmad, and S. Allen, "Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study," *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, pp. 589–598, 2009.
- [115] H. Nourmoradi, M. Nikaeen, H.H. Khiadani, Removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) from aqueous solutions by montmorillonite modified with nonionic surfactant: equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Chem. Eng. J.*,vol.191, pp.341–348,2012.
- [116] J. Mohammed, N.S. Nasri, M.A. Ahmad Zaini, U.D. Hamza, F.N. Ani, Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH<sub>3</sub>, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*,vol. 102, pp 245–255,2015.

- [117] F. Asadi and M. M. Zerafat, "Adsorption of toluene from aqueous solutions using clay-based nanostructures," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 4, pp. 569–574, 2016.
- [118] R. Saidi, A. Tlili, A. Fourati, N. Ammar, A. Ounis, F. Jamoussi, Granulometric distribution of natural and flux calcined chert from Ypresian phosphatic series of Gafsa-Metlaoui basin compared to diatomite filter aid, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2012.
- [119] M. Aivalioti, I. Vamvasakis, and E. Gidaracos, "BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite," *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 136–143, 2010.
- [120] F. Yu, J. Ma, J. Wang, M. Zhang, and J. Zheng, "Magnetic iron oxide nanoparticles functionalized multi-walled carbon nanotubes for toluene, ethylbenzene and xylene removal from aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 146, pp. 162–172, 2016.
- [121] R.K. Sheshdeh, S. Abbasizadeh, M.R.K. Nikou, K. Badii, M.S. Sharafi, Liquid Phase adsorption kinetics and equilibrium of toluene by novel modified-diatomite, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, 12,2014.
- [122] G. Yuan et al., "Cyclodextrin functionalized cellulose nanofiber composites for the faster adsorption of toluene from aqueous solution," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 70, pp. 352–358, 2017.
- [123] A. Abbas, B. A. Abussaud, N. A. H. Al-Baghli, and H. H. Redhwi, "Adsorption of Toluene and Paraxylene from aqueous solution using pure and iron oxide impregnated carbon nanotubes: kinetics and isotherms study," *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2017, 2017.
- [124] J. C. Moreno, R. Gómez, and L. Giraldo, "Removal of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater using cow bone charcoal," *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 1, pp. 452–466, 2010.
- [125] M.-W. Wan, C.-C. Kan, B. D. Rogel, and M. L. P. Dalida, "Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand," *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 3, pp. 891–899, 2010.
- [126] A. Labidi, A. M. Salaberria, S. C. M. Fernandes, J. Labidi, and M. Abderrabba, "Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies," *J. taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 65, pp. 140–148, 2016.
- [127] M. Fouladgar, M. Beheshti, and H. Sabzyan, "Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by  $\gamma$ -alumina nanoparticles: equilibrium and kinetic modeling," *J. Mol. Liq.*, vol. 211, pp. 1060–1073, 2015.
- [128] N. Boujelben, J. Bouzid, and Z. Elouear, "Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: study in single and binary systems," *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 1, pp. 376–382, 2009.

- [129] K. S. Shabani, F. D. Ardejani, K. Badii, and M. E. Olya, "Preparation and characterization of novel nano-mineral for the removal of several heavy metals from aqueous solution: Batch and continuous systems," *Arab. J. Chem.*, vol. 10, pp. S3108–S3127, 2017.
- [130] L. Petra, P. Billik, Z. Melichová, and P. Komadel, "Mechanochemically activated saponite as materials for Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 22–28, 2017.
- [131] E. Igberase, P. Osifo, and A. Ofomaja, "The adsorption of copper (II) ions by polyaniline graft chitosan beads from aqueous solution: equilibrium, kinetic and desorption studies," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 362–369, 2014.
- [132] P. S. Kumar, S. Ramalingam, S. D. Kirupha, A. Murugesan, T. Vidhyadevi, and S. Sivanesan, "Adsorption behavior of nickel (II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design," *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 1, pp. 122–131, 2011.
- [133] A. Thevannan, R. Mungroo, and C. H. Niu, "Biosorption of nickel with barley straw," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 6, pp. 1776–1780, 2010.
- [134] Y. Nuhoglu and E. Malkoc, "Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni (II) biosorption using waste pomace of olive oil factory," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 8, pp. 2375–2380, 2009.
- [135] S. Azizi, M. Mahdavi Shahri, and R. Mohamad, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles for enhanced adsorption of lead ions from aqueous solutions: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Molecules*, vol. 22, no. 6, p. 831, 2017.
- [136] M. Mushtaq, H. N. Bhatti, M. Iqbal, and S. Noreen, "Eriobotrya japonica seed biocomposite efficiency for copper adsorption: isotherms, kinetics, thermodynamic and desorption studies," *J. Environ. Manage.*, vol. 176, pp. 21–33, 2016.
- [137] M. Shaban, M. R. Abukhadra, M. G. Shahien, and S. S. Ibrahim, "Novel bentonite/zeolite-NaP composite efficiently removes methylene blue and Congo red dyes," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 1, pp. 275–280, 2018.
- [138] S. Pal et al., "Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes," *Bioresour. Technol.*, vol. 191, pp. 291–299, 2015.
- [139] S. Ghorai, A. K. Sarkar, A. B. Panda, and S. Pal, "Effective removal of Congo red dye from aqueous solution using modified xanthan gum/silica hybrid nanocomposite as adsorbent," *Bioresour. Technol.*, vol. 144, pp. 485–491, 2013.
- [140] Z.-H. Yu, S.-R. Zhai, H. Guo, Y. Song, F. Zhang, and H.-C. Ma, "Removal of methylene blue over low-cost mesoporous silica nanoparticles prepared with

naturally occurring diatomite," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 88, no. 3, pp. 541–550, 2018.

[141] G. Bayramoglu and M. Y. Arica, "Adsorption of Congo Red dye by native amine and carboxyl modified biomass of *Funalia trogii*: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanisms," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 6, pp. 1303–1311, 2018.

[142] VIMONSES, Vipasiri, LEI, Shaomin, JIN, Bo, et al. Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, pp. 354-364, 2009.

[143] M. Liu, X. Li, Y. Du, and R. Han, "Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 5, pp. 238–242, 2019.

[144] BHATTACHARYYA, Krishna G. et SHARMA, Arunima. Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. *Dyes and pigments*, vol. 65, pp. 51-59, 2005

[145] M. J. Lashaki, J. D. Atkinson, Z. Hashisho, J. H. Phillips, J. E. Anderson, and M. Nichols, "The role of beaded activated carbon's pore size distribution on heel formation during cyclic adsorption/desorption of organic vapors," *J. Hazard. Mater.*, vol. 315, pp. 42–51, 2016.

[146] S. S. Salih and T. K. Ghosh, "Adsorption of Zn (II) ions by chitosan coated diatomaceous earth," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 106, pp. 602–610, 2018.

[147] Y. Wu, Z. Zhao, M. Chen, Z. Jing, and F. Qiu, " $\beta$ -Cyclodextrin-graphene oxide-diatomaceous earth material: preparation and its application for adsorption of organic dye," *Monatshefte für Chemie-Chemical Mon.*, vol. 149, no. 8, pp. 1367–1377, 2018.