

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

OUAMAR Lydia

AHSATAL Kahina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses chimiques

Thème :

**Elimination du bleu de méthylène et du
plomb par des rejets de phosphates de
Djebel-Onk
(Tébessa, Algérie)**

Soutenu le :29/06/2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI	A. Nacer	Chimie	Président
HAMOUDI	Souaad	Chimie	Examinatrice
BENKHODJA-GRABA	Zahra	Chimie	Encadreur

2014-2015

Remerciements

Nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

Nos sincères remerciements vont à notre chère promotrice Madame Zahra BENKHODJA de nous avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. Nous avons particulièrement apprécié le soutien qu'elle a pu nous apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'elle a mis à notre disposition, pour ses remarques et critiques, ses conseils et sa disponibilité pour la réalisation de ce mémoire.

Nous exprimons toute notre gratitude aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Nos reconnaissances vont à tous les enseignants de la faculté des Sciences Exactes ainsi qu'à Monsieur Kennouche qui nous a aidé .

Nos remerciements les plus vifs, vont tout particulièrement à nos parents qui ont joué un très grand rôle dans notre vie, ils nous ont donné un environnement idéal durant toute notre enfance et ils nous ont enseigné l'humilité et l'honnêteté avec lesquelles on a essayé d'aborder notre travail scientifique. Leurs soutien moral et matériel nous a été indispensable tout au long de ces années. Ce travail représente le témoignage de toute notre reconnaissance et notre estime à leurs égards.

Nos remerciements vont aussi à tous(tes) nos ami(e)s, à l'équipe du laboratoire de Chimie des Sciences Exactes, qui nous ont encouragées durant le stage pratique.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

À vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime, et que je rends hommage à Dieu de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille ;

A mes chères sœurs nassima, laldja et salima, je vous adore ;

A mon frère said, je te souhaite toute la réussite ;

A hamid et à toute sa famille ;

A mes cousins, cousines et tantes ;

A mes copines de chambre (D110).

A Lydia avec laquelle j'ai partagé ce travail

A mes chères amies, avec lesquelles qui j'ai partagé des moments inoubliables : sabiha ,siham, kahina, lamia ,...qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Kahina

Dédicace

Je dédie ce travail à mes très chers parents, Sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. En témoignage de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience, leur sacrifice et leur soutien. Toutes les dédicaces du monde ne sauraient exprimer mon profond amour et ma vive gratitude. Je prie Dieu de vous garder en bonne santé pour une longue vie et de m'aider à être toujours votre fierté ;

A mes chères sœurs Nora, Lynda et Melissa, je vous adore ;

A mon fiancé Amirouche, qui m'a toujours encouragé et à toute sa famille ;

A mes chères cousines Lynda, Djahida, Sabrina, Sonia ;

A mes cousins, yacine, Atmane, Samir;

A ma sœur, amie, kahina, ainsi qu'à toute sa famille ;

A mes chères amies, avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables Merieme, Imane, Sabiha, kahina, Lamia et Sihem qu'ils soient assurés de ma profonde amitié et ma profonde sympathie ;

A mes camarades de « Master » ;

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Lydia

Liste des figures

Figure 1 : mécanisme d'adsorption	6
Figure2 : Classification des isothermes selon Giles et Coll.....	9
Figure3 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	10
Figure4 : structure cristalline du plomb.....	29
Figure5 : Formule développée du bleu de méthylène.....	37
Figure6 : Spectrophotomètre à absorption atomique.....	38
Figure7 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisée au niveau du laboratoire de LTMGP de Béjaia (Algérie).....	40
Figure8 : Spectre visible du bleu de méthylène.....	41
Figure9 : Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène à différents pH.....	42
Figure10 : Courbes d'étalonnage pour la solution de Pb^{2+} à différents pH.....	42
Figure11 : Schéma du dispositif expérimental.....	44
Figure.12 : Diffractogramme des rayons X	45
Figure 13 : Spectre IR de l'adsorbant.....	46
Figure14 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.....	49
Figure 15 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote	50
Figure 16 : Diagramme de t-plot.....	52
Figure 17 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.....	53
Figure18 : Evolution de la quantité du colorant BM adsorbée par le FF (m=0,2g ; V=50ml ; pH=6 ; ω =300tr/min ; T=20°C).....	54
Figure19 : : Evolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par le FF (m=0,2g ; V=50ml ; pH=5.8; ω =300tr/min ; T=20°C).....	55

Figure20: effet de la concentration initiale en colorant sur la quantité adsorbée (pH=6 ; m=0.2g ; T=20°C ; w =300tr/min ; t=180min).....	56
Figure21: effet de la concentration initiale en Pb ²⁺ sur la quantité adsorbée (pH=5.8 ; m=0.2g ; T=20°C ; w =300tr/min ; t=180min).....	56
Figure22: évolution du taux d'élimination de colorant en fonction de la concentration de la suspension de phosphate en (g/l) (pH=6 ; m=0.2g ; T=20°C ; w =300tr/min ; t=180min).....	57
Figure23 : évolution du taux d'élimination de Pb ²⁺ en fonction de la concentration de la suspension de phosphate en (g/l) (pH=5.8 ; m=0.2g ; T=20°C ; w =300tr/min ; t=180min).....	57
Figure24 Evolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction du pH (t _{eq} =180min ; T=20°C ; =300tr/min ; m=0,2g ; V=50mL ; C ₀ =80mg/L).....	58
Figure25: Evolution de la quantité de Pb ²⁺ adsorbée en fonction du pH(t _{eq} =180min ; T=20°C ; =300tr/min ; m=0,2g ; V=50mL ; C ₀ =80mg/L).....	59
Figure26 : Variation de ln K _d en fonction de $\frac{1}{T}$ (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; =300tr/min ; t=180min ; C ₀ =80mg/L).....	60
Figure27 : Variation de ln K _d en fonction de $\frac{1}{T}$ (pH=5.8 ; m=0,2g ; V=50mL ; =300tr/min ; t=180min ; C ₀ =80mg/L).....	61
Figure 28 : Modélisation des résultats expérimentaux par les différents modèles (m = 0,2 g, T = 20°C, = 300trs/min).....	62

Liste des tableaux

Tableau1 : Différence entre les deux types d'adsorption	5
Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques	23
Tableau 3 : classification des colorants.....	25
Tableau 4 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles.....	27
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du plomb.....	30
Tableau 6 : Caractéristiques de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées.....	34
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.....	37
Tableau 8 :Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....	37
Tableau 9 : Composition minéralogique.....	45
Tableau 10 : Position et identification des bandes observées par IR.....	47
Tableau11 : Résultats du modèle BET.....	50
Tableau 12 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.....	51
Tableau 13 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.....	53
Tableau 14: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.....	61
Tableau 15 : Valeurs des paramètres pour chaque modèle.....	63
Tableau 16 : Valeurs des paramètres de la cinétique de premier ordre.....	64
Tableau 17: Valeurs des paramètres de la cinétique de second ordre.....	65

LISTE DES SYMBOLES ET DES SIGLES

Symbole	unité	signification
		Pente de la droite transformée BET.
		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
G	J/mol	Variation de l'enthalpie libre.
G⁰	J/mol	Variation de l'enthalpie libre standard.
H	J/mol	Variation d'enthalpie.
H⁰	J/mol	Variation d'enthalpie standard.
S	J/mol.K	Variation d'entropie.
S⁰	J/mol.K	Variation de l'entropie standard
	Degrés	Angle d'incidence des Rayons X.
	Å	Longueur d'onde des rayons X.
max	Å	Longueur d'onde maximale.
	Å ²	Surface occupée par une molécule de vapeur.
	tr/min	Vitesse d'agitation.
a	cm ³ /g.Å	Pente du diagramme t-plot
A		Absorbance.
C		Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié.
C	(µs/cm)	Conductance.
C_e	mg/L	Concentration de l'adsorbat dans le surnageant à l'équilibre.
C₀	mg/L	Concentration initiale du l'adsorbat.
C_t	mg/L	Concentration de l'adsorbat dans le surnageant à l'instant t.
d	Å	Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter- réticulaire hkl).
E₁	kJ	Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L	kJ/kg	Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée
% élim		Taux d'élimination.
I_0		Intensité du faisceau de référence.
I		Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.
K_a		Constante de vitesse d'adsorption.
K_d		Constante de vitesse de désorption.
K_d	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
K_F	$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	Coefficient de Freundlich.
K_f	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion externe.
K_L	L/mg	Constante de Langmuir caractéristique.
K_1	min^{-1}	Constante de vitesse de premier ordre.
K_2	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Constante de vitesse du second ordre.
m	g	Masse de solide.
N	mol	Nombre d'Avogadro.
$1/n$		Paramètre de Freundlich.
P	atm	Pression.
P^0	atm	Pression de vapeur saturante
P/P^0		Pression relative.
q_e	mg/g	Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.
q_m	mg/g	Capacité maximale d'adsorption.
q_t	mg/g	Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.
R	J/mol.K	Constante des gaz parfaits.
R_L		Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation
R^2		Coefficient de corrélation.
S_{BET}	m^2/g	Surface spécifique calculée par la méthode BET.

t	min	Temps de contact.
T	°C ou K	Température.
V	ml	Volume de la solution.
V_{ads}	cm ³ /g	Volume adsorbé
V_M	l/mol	Volume molaire.
V_{mic}	cm ³ /g	Volume des micropores.
V_p	cm ³ /g	Volume poreux.
RMSE		Root-mean-squar error
DRX		Diffraction des Rayons X.
BET		Brunauer, Emmett et Teller.
FF		Fraction fine.
IRTF		Infrarouge à Transformée de Fourier.
IUPAC		International Union of Pure and Applied Chemistry).

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

I.Introduction.....1

Chapitre I : Théorie d'adsorption

I.1.Définition de l'adsorption	4
I.2.Types d'adsorption.....	4
I.2.1. Adsorption chimique	4
I.2.2. Adsorption physique.....	4
I.3.Mécanisme d'adsorption	5
I.4. Facteurs influant sur l'adsorption	6
I.4.1. La nature de l'adsorbant	6
I.4.2. la nature de l'adsorbat	6
I.4.3. Conditions opératoires.....	7
I.5. Isothermes d'équilibre d'adsorption	7
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	7
I.5.1.1. Classification de Giles	7
I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C	9
I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
I.6.1. Modèle de Langmuir	11
I.6.3. Isotherme de Temkin.....	12
I.6.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	13

I.7. Cinétique d'adsorption	14
I.7.1. Modèles basés sur la réaction	15
I.7.1.1. Cinétique de premier ordre	15
I.7.1.2. Cinétique de second ordre	15
I.7.2 Modèle basé sur la diffusion	16
I.7.2.1 Modèle de diffusion externe	16
I.7.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	16
I.8. Etude thermodynamique	16

Chapitre II : les adsorbants : phosphates

II.1. Introduction	18
II.2. Les gisements de phosphates, origine et formation	18
II.2.1. Origine ignée	18
II.2.2. Origine sédimentaire	18
II.3. Minéralogie	19
II.3.1. Les apatites	19
II.3.2. Les minéraux de la gangue	20
II.4. Domaines d'utilisation	20
II.5. Aperçu sur les phosphates algériens	20
II.5.1. Les phosphates de Djebel-Onk	21
II.5.1.1. Situation géographique	21
II.5.1.2. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk	21

Chapitre III : Les adsorbats : colorants et métaux lourds

III.1. Colorants	23
III.1.1. Définition	23
III.1.2. Utilisations	24
III.1.3. Classification	24

III.1.4. Pollution par les colorants	25
III.1.5. Toxicité des colorants synthétiques	25
III.1.6. Procédés d'élimination	26
III.2. Les métaux lourds	28
III.2.1. Introduction	28
III.2.2 Principales sources de pollution métallique.....	28
III.3. Le plomb	29
III.3.1. Définition.....	29
III.3.2. Propriétés physico-chimiques.....	29
III.3.3. Etat naturel.....	30
III. 3.3.1. La galène	30
III.3.3.2. Autres minerais	30
III.3.4. Différentes formes	31
III.3.5. Utilisations.....	31
III.3.6. Toxicité.....	32
III.3.6.1. Toxicité pour l'homme	32
III.3.6.2. Toxicité sur l'environnement	33
III.3.7. Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents	33

Partie pratique

Chapitre I : Matériels et méthodes utilisées

I.1. Introduction.....	35
I.2. Matériel et produits chimiques.....	35
I.2.1. Matériel utilisé.....	35
I.2.2. Produits chimiques	36
I.3. Préparation et caractérisation physico-chimique de l'adsorbant	36
I.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques	36
I.4. Adsorbats	37
I.4.1. Méthodes de caractérisation UV Visible.....	38
I.4.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique	38
I.4.2.2. Avantages de la méthode	39

I.4.3. Préparation des solutions.....	40
I.4.3.1. Méthodes de dosage.....	40
I.4.3.2. Préparation des solutions étalons.....	41
I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption de BM ou de Pb^{2+}	43
I.5.1. Paramètres étudiés.....	43
I.5.2. Protocole expérimental.....	43
I.5.3. Détermination du taux d'élimination	44

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant.....	45
II.1.1. Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X (DRX)	45
II.1.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	46
II.1.3. Mesures texturales (B.E.T)	47
II.1.3.1 Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35K.....	49
II.1.3.2. Détermination de la surface spécifique	49
II.1.3.3. Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique	50
II.1.3.4. Etude de la porosité	51
II.2. Résultats et discussions des tests d'adsorption.....	54
II.2.1. Influence du temps du contact et de la concentration initiale en adsorbat.....	54
II.2.2. Influence de la concentration initiale	55
II.2.3. Influence de la concentration en phosphate (R (g/L)) sur le taux d'élimination ...	57
II.2.4. Influence du pH.....	58
II.2.5. Etude thermodynamique	60
II.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	62
II.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption	64
II.2.5.1. Modèle cinétique de premier ordre	64
II.2.5.2. Modèle cinétique de second ordre.....	64

Références bibliographiques

INTRODUCTION

Introduction

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si l'on arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau ne fait qu'augmenter [1].

A l'heure actuelle, l'être humain consomme des quantités importantes d'eaux douces, pour ses usages domestiques ou industriels, ce qui entraîne sa contamination par divers éléments toxiques ou indésirables (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales ...) ce qui a un impact néfaste sur la faune et la flore [2].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent [3].

Il est bien connu que les industries textiles déchargent des eaux usagées très colorées qui provoquent des préoccupations environnementales profondes partout dans le monde [4,5]. La présence de colorant dans l'eau est esthétiquement désagréable. En outre plusieurs classes de colorant sont des molécules stables, résistantes à la dégradation et sont considérées cancérigènes ou agents mutagènes nuisibles aux humains, par conséquent, il est nécessaire de réduire leur concentration dans l'eau usagée avant qu'ils soient déversés dans l'environnement [6]. Les métaux lourds, polluants engendrés essentiellement par l'activité humaine, ont un fort impact toxicologique même à faible concentration et ce, par suite de leur non biodégradabilité et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. Ils sont souvent retrouvés dans les rejets liquides de diverses industries d'hydrométallurgie, de fabrication de batteries d'accumulateurs et de tuyaux d'évacuation. Les possibilités de pollution par ces métaux, sont donc extrêmement nombreuses et variées. L'élimination de ces ions métalliques est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement.

Parmi les méthodes physiques disponibles, le processus d'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les polluants des eaux usagées, particulièrement si l'adsorbant est peu coûteux et aisément disponible .

La recherche d'hôtes matrices solides qui peuvent piéger les polluants (molécules organiques, métaux lourds et pesticides...) s'avère nécessaire, voir indispensable, afin de minimiser l'impact nocif de ces derniers sur l'environnement. Les charbons actifs,

historiquement parlant sont massivement utilisés pour leurs propriétés sorptives très performantes aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle. Néanmoins ce matériau constitue une source potentielle d'émission de gaz à effet de serre. Ceci a conduit de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux de l'environnement tels que les argiles [7], la zéolithe [2], les grignons d'olive [8], le son de blé [9], la sciure de bois [10], les phosphates [11].

L'industrie des phosphates absorbe environ 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Toutefois son utilisation dans le domaine de la physico-chimie des surfaces devrait constituer une nouvelle approche dans la valorisation de ce type de matériau [11].

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile basique qui est le bleu de méthylène ainsi que le plomb en solution par des déchets de phosphates naturels Algériens issus de la région de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie).

L'objectif de notre travail vise à valoriser ce matériau local à faible concentration en éléments utiles pour le traitement des effluents aqueux chargés en colorant et en métaux lourds qui sont considérés toxiques.

Nous avons évalué l'influence des paramètres suivants sur l'adsorption du colorant et du plomb

- Concentration des solutions (colorant, plomb) et le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat;
- Masse de phosphate
- Température et pH du milieu réactionnel

Pour cette étude, nous adopterons le plan suivant :

Partie théorique : on y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre traite de la théorie de l'adsorption
- Nous donnons dans le deuxième chapitre, l'origine, les principales caractéristiques et les domaines d'utilisation des phosphates ainsi qu'un aperçu sur les phosphates naturels algériens de Djebel-Onk.
- Le troisième est consacré aux adsorbats utilisés (Bleu de méthylène, plomb).

Partie expérimentale : Elle comporte deux chapitres :

➤ Dans le premier sont présentés le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et produits utilisés ainsi que le protocole expérimental utilisé.

➤ Dans le chapitre II, on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :

- La caractérisation des phosphates naturels de Djebel-Onk :
 - ✓ La diffraction aux rayons X (DRX) ;
 - ✓ La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
 - ✓ Mesure texturale (méthode BET).

- L'adsorption d'un colorant (bleu de méthylène) et du plomb par les phosphates.

En conclusion, nous mettrons en évidence l'ensemble des résultats essentiels obtenus au cours de cette étude et les perspectives pour le futur.

Synthèse bibliographique

Théorie d'adsorption

I.1.Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [12]. L'adsorption est un phénomène de nature physico-chimique par lequel des molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs [13].

I.2.Types d'adsorption

Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.2.1. Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [14]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [15].

I.2.2. Adsorption physique

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [15]. Elle met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'interaction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [2]. Elle est généralement réversible [1] et peu spécifique [2]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par le phénomène de la diffusion[1]. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau 1.

Tableau 1 : différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [16].

Caractérisation	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant /adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouches)
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption (kJ.mol ⁻¹)	> 50	< 50
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique et endothermique	Exothermique

I.3.Mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux potables et des eaux usées.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant. Ce processus est décrit par quatre étapes (figure 1) [17].

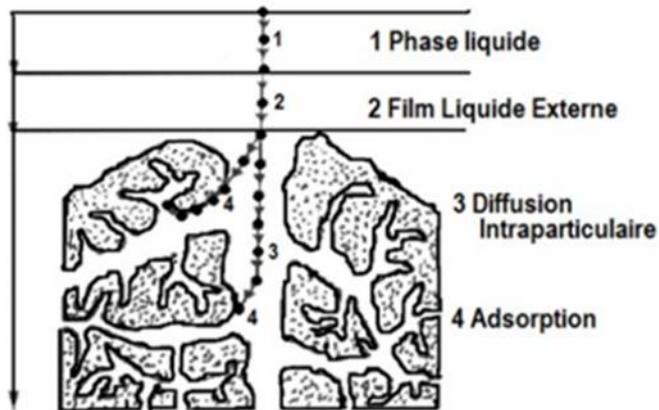


Figure1: Mécanisme d'adsorption

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.4. Facteurs influant sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption [18], parmi lesquels on distingue les facteurs liés à :

I.4.1. La nature de l'adsorbant

- Surface spécifique ;
- Densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface ;
- Distribution de la taille des pores.

I.4.2. la nature de l'adsorbat

- Sa masse moléculaire ;

- Sa polarité ;
- Sa solubilité ;
- Taille des molécules ;
- Nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

I.4.3. Conditions opératoires

- Concentration en adsorbant et en adsorbât;
- Température de la solution;
- Présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption; (cas des mélanges);
- pH du milieu ;
- Temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbât;
- Vitesse d'agitation.

I.5. Isothermes d'équilibre d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [1].

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les classifications des isothermes les plus connues sont :

I.5.1.1. Classification de Giles

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées sur la figure 2 [19].

a. Les isothermes convexes de type S

Elles sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [13,20].

b. Isothermes concaves de type L

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté et devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible.

c. Isothermes de type H (haute affinité)

Elles sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faible concentration, les courbes ne débutent pas par zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions.

d. Isothermes de type C

Dans le cas de l'isotherme linéaire de type C, la répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectuent de façon égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y'a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules du solvant. Avec ce type d'isotherme, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat.

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouche. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue [13, 20].

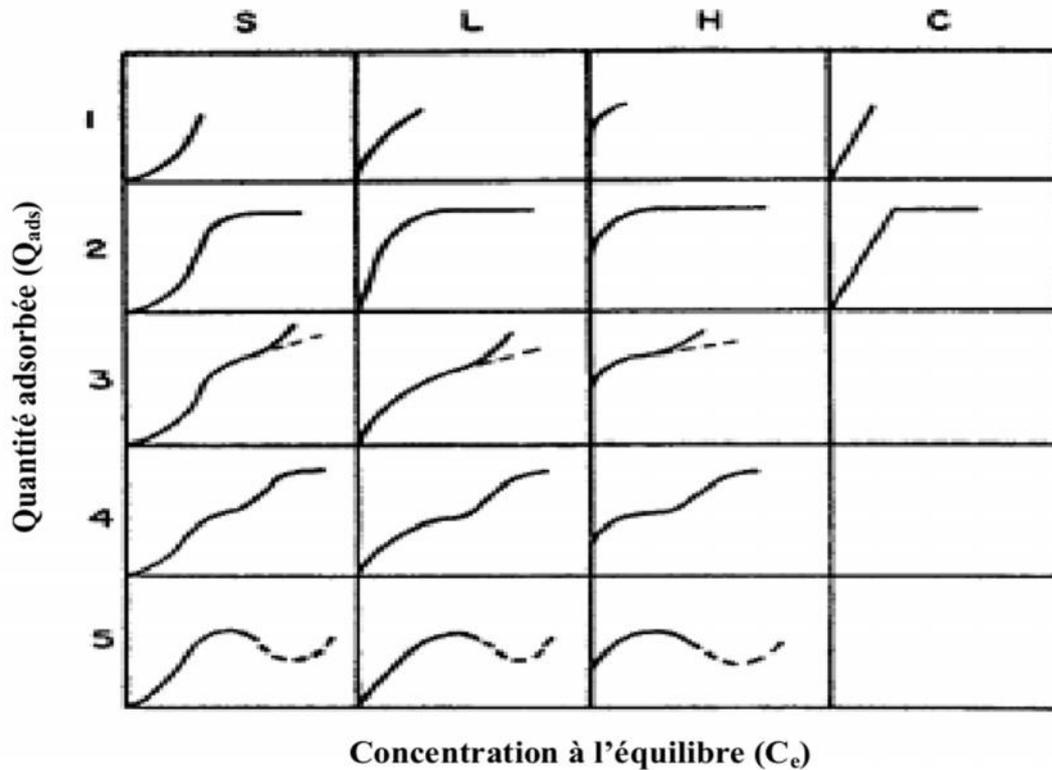


Figure 2 : Classification des isothermes selon Giles et Coll [19].

I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement, se présentent sous forme d'un graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (n_a) en fonction de la pression relative ($\frac{P}{P_s}$) du fluide adsorbé. L'allure des isothermes d'adsorption physique nous renseigne sur les caractéristiques texturales du matériau en question. Selon le couple adsorbé-adsorbant étudié, l'allure de la courbe d'isotherme peut être largement différente.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbés et l'adsorbant. La grande majorité des isothermes d'adsorption peut être classée en cinq catégories selon leur allure (figure 3) [21].

a. Isotherme de type I

Cette isotherme est caractéristique des solides microporeux dont le diamètre est inférieur à 25 Å. Les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz ; les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions. Ce type d'isotherme est relatif à une adsorption en monocouche et elle peut être physique ou chimique [21.22].

b. Isotherme de type II

L'isotherme de type II est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 500 Å. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide.

c. Isotherme de type III

Elle indique la formation de couches poly-moléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche formée est plus importante que l'interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant.

d. Isotherme de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles pressions. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbats qu'entre molécules d'adsorbant et d'adsorbât.

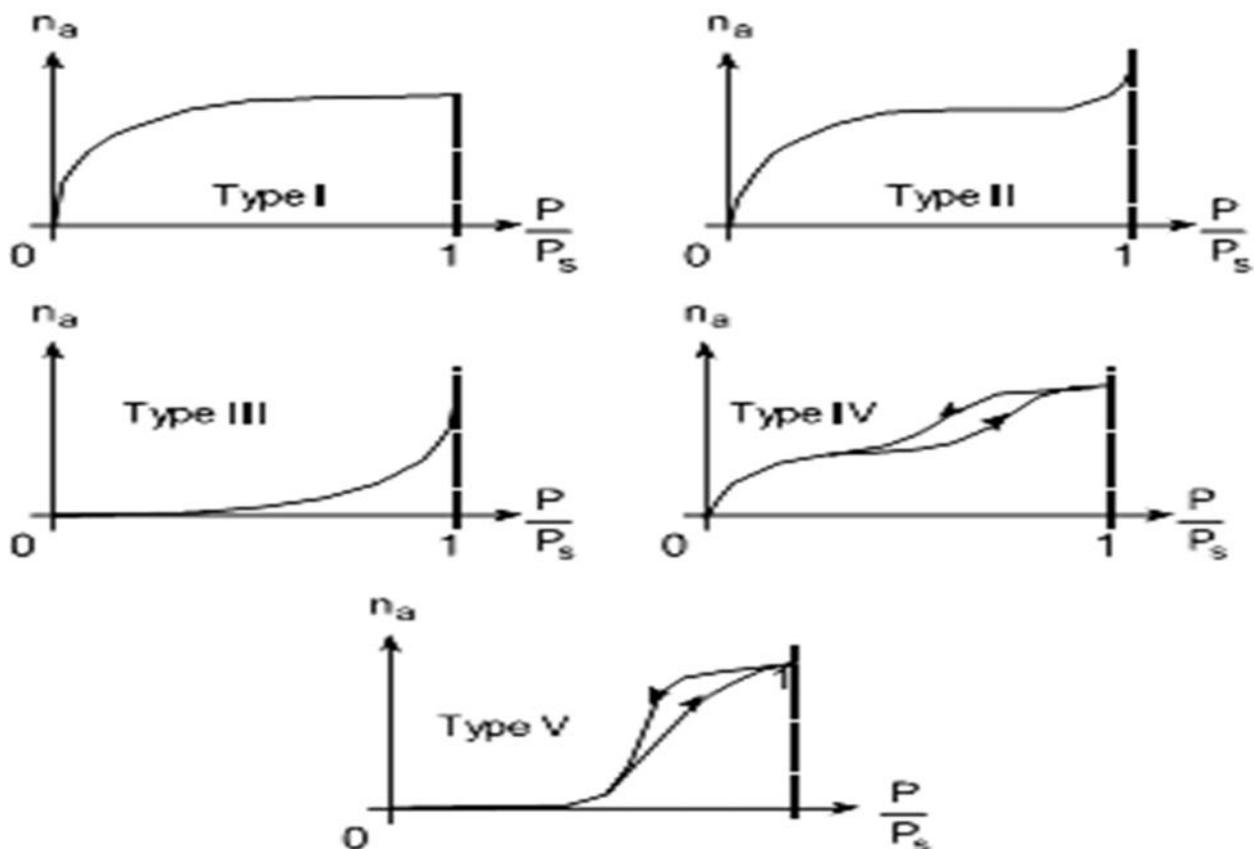


Figure 3 : Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.

Avec :

P : Pression de l'adsorbat en phase fluide ;

P_s : Pression de l'adsorbat à la saturation.

I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés, ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

I.6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par le physicien américain Irving Langmuir en 1918. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence, d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées) [23]. .

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (1).

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono-moléculaire de soluté ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

K_L : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$))

La linéarisation de l'équation (1) nous donnera l'équation (2)

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (2)$$

La représentation graphique de C_e/q_e en fonction de C_e nous donnera une droite de pente $1/q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot q_m)$. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbât par rapport à l'adsorbant, plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [24] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)} \quad (3)$$

Si

- $0 < R_L < 1$: l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 0$: l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire ;
- $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

I.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption de soluté sur des surfaces énergiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

L'expression mathématique associée au modèle de Freundlich est donnée par l'équation (4) :

$$q = \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (5) :

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Avec :

K_F : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

$1/n$: Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La valeur de $1/n$ donne la forme de l'isotherme d'adsorption [25] :

- $1/n = 1$: l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$: l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n < 1$: l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H.

Si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est bonne (facile) ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté [26].

I.6.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentielle comme dans le modèle de Freundlich. Elle est surtout observée pour des taux de recouvrement compris entre 0,4 et 0,8. Cette décroissance linéaire se manifeste sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [27, 28]. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (6)$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue ;

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

A : Constante de l'isotherme de Temkin (l/mg) correspondant à l'énergie de liaison maximale.

La linéarisation de l'équation 6 donne :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (7)$$

Avec

$$B = \frac{RT}{b} \quad (8)$$

Dans le cas d'un système obéissant au modèle de Temkin, la représentation de q_e en fonction de $\ln C_e$ conduit à une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \ln A$, permettant d'accéder aux constantes A et B.

I.6.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich a été également appliqué aux résultats expérimentaux pour déterminer le type d'adsorption, physique ou chimique. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est représentée par l'équation suivante [28]:

$$q_e = q_s \exp(-B \cdot \varepsilon^2) \quad (9)$$

Avec

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

q_s : Constante de Dubinin –Radushkevich ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

B : Constante reliée à la chaleur d'adsorption ($\text{mol} \cdot \text{kJ}^2$)

ε : Potentiel de Polanyi ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption, E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), peut être calculée à partir du B comme suit

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (11)$$

La valeur de l'énergie moyenne d'adsorption fournit des informations sur le type d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (9) nous donne l'équation (12)

$$\ln q = \ln q_s - B \cdot \varepsilon^2 \quad (12)$$

Dans le cas d'un système obéissant au modèle de Dubinin-Radushkevich, la représentation de $\ln q$ en fonction de ε^2 conduit à une droite de pente (-B) et d'ordonnée à l'origine $\ln q_s$, permettant d'accéder aux valeurs de q_s et B. Ces deux valeurs permettent à leur tour de calculer la valeur de E.

I.7. Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [29].

Les modèles basés sur la réaction et ceux basés sur la diffusion.

I.7.1. Modèles basés sur la réaction :

I.7.1.1. Cinétique de premier ordre :

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et sites actifs.

L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption de premier ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_\infty - q_t) \quad (13)$$

q_∞ et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg.g^{-1} à l'équilibre et à l'instant t . k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (13) entre 0 et t , conduit à l'équation (14):

$$\ln(q_\infty - q_t) = \ln(q_\infty) - k_1 t \quad (14)$$

La valeur de q_t en mg.g^{-1} et à l'instant t est calculée à l'aide de la relation (15)

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (15)$$

Avec

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et à l'instant t de la solution (mg.L^{-1}).

I.7.1.2. Cinétique de second ordre :

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre [30]. Ce modèle développé par Y.S. Ho et G. McKay traduit l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée. Le modèle pseudo-second ordre suit l'équation (16):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_\infty - q_t)^2 \quad (16)$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t aboutit à l'équation (17)

$$\frac{1}{q_\infty - q_t} = \frac{1}{q_\infty} + k_2 t \quad (17)$$

Elle s'écrit aussi sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_\infty^2} + \frac{1}{q_\infty} t \quad (18)$$

k_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Notons que k_2 et q sont déterminés en traçant $\frac{t}{qt}$ en fonction de t .

I.7.2.1 Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être représentés par l'équation suivante [26] :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_f \frac{A}{V} t \quad (19)$$

Avec :

K_f : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

t : Temps (s) ;

$\frac{A}{V}$: Rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}) ;

La constante k_f est déterminée en traçant $\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right)$ en fonction de t .

I.7.2 Modèle de diffusion

I.7.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [21]

$$q_t = K \sqrt{t} \quad (20)$$

Où :

K_d : Coefficient de diffusion interne ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

En représentant q_t en fonction de \sqrt{t} , on obtient la constante de vitesse K_d , ce qui nous permet de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.8. Etude thermodynamique

Le but de cette étude est la détermination des paramètres thermodynamiques telles que les variations, de l'entropie (S^0), de l'enthalpie (H^0) et de l'enthalpie libre (G^0). Celles-ci nous renseignent respectivement sur le désordre moléculaire à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité et sur la spontanéité ou non du processus d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d , défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restante (mg) par litre de solution [31].

Il est donné par la relation suivante (21)

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (21)$$

Avec :

q_e : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg.g^{-1}). Elle est donnée par la relation suivante :

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

Donc

$$K = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (23)$$

La variation de l'enthalpie libre (G) d'un système subissant une transformation à température et à pression constantes est définie en fonction des variations d'enthalpie (H) et d'entropie (S) comme suit :

$$G = H - T \cdot S \quad (24)$$

La variation de l'énergie libre (G), peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d

$$G = G^\circ + RT \ln K_d \quad (25)$$

Sachant qu'à l'équilibre $G = 0$, par conséquent

$$G^\circ = -RT \ln K_d \quad (26)$$

L'enthalpie libre standard est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie Standard par la formule suivante :

$$G^\circ = H^\circ - T \cdot S^\circ \quad (27)$$

On obtient alors

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (28)$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.

La droite qui s'obtient en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de (S°), (H°) et de calculer G^0 .

Les adsorbants : les phosphates

Chapitre II

Adsorbant : Les phosphates

II.1. Introduction

En 1669, un Alchimiste de Hambourg, Henning Brandt découvrit une extraordinaire substance (phosphore) capable de luire dans l'obscurité et de s'enflammer en contact de l'air, en cherchant la pierre philosophale, et ce n'est qu'en 1769 que Scheel montra que le phosphore est un constituant de l'os.

Le phosphate naturel est un terme général qui décrit les assemblages minéraux naturels contenant une concentration élevée de minéraux phosphatés, qu'on exprime généralement par la teneur en anhydride phosphorique P_2O_5 ou bien en phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ dont TPL (tri basic phosphate of lime) ou BPL (Bone Phosphate of Lime). La conversion des deux est donnée par la relation suivante :

$$1TPL = 1BPL = 2,185 P_2O_5 \quad [32].$$

II.2. Les gisements de phosphates, origine et formation

Les gisements de phosphate se répartissent en deux grands groupes, suivant leur origine géologique, ignée ou sédimentaire.

II.2.1. Origine ignée

Il s'agit de roches qui contiennent jusqu'à 35 à 37 % de phosphore exprimé en P_2O_5 . On les rencontre dans des terrains très anciens où elles peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Ces gisements résultent d'intrusions de magma dans des roches cristallines qui ont donné naissance à des veines ou filons. Le phosphore y est lié au calcium et au fluor dans une construction moléculaire appelée fluorapatite, de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ cristallisant dans le système hexagonal [32,33].

Les principaux gisements de cette nature se situent dans la péninsule de Kola (ex-URSS), en Ouganda et au Transvaal. Ils sont d'une exploitation plus difficile que celle des phosphates sédimentaires.

II.2.2. Origine sédimentaire

La formation de ces gisements résulte de la précipitation de phosphates au fond des mers peu profondes, cette catégorie de phosphates fournit plus de 85% de la production mondiale. Elle est très répandue et se rencontre dans des étages géologiques très variés, mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables; leur situation géographique, leur richesse en phosphate tricalcique, leur dimension, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir

marchand limitent l'exploitation actuelle des phosphates sédimentaires à un nombre restreint de gisements.

II.3. Minéralogie

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate (PO_4^{3-}). Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Les roches phosphatées se classent en trois familles: les phosphates de calcium comme minéraux apatitiques et les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ou des phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barendite. D'autres minéraux secondaires de certains gisements de phosphate sont également signalés dans les dépôts sédimentaires tels que les phosphates des terres rares et d'uranium. Toutefois, les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus appartiennent à la famille de l'apatite [34].

II.3.1. Les apatites

Les apatites sont des phosphates de calcium contenant aussi du fluor, du chlore et des hydroxyles en substitution entre eux. Dans le monde organique, l'apatite joue un rôle fondamental en tant que composant minéral des os et des dents. Elle est importante aussi dans le domaine paléontologique. En effet, la fossilisation des os dans quelques sédiments peut se faire par l'entremise d'une substitution partielle ou totale des molécules organiques des os par de fins cristaux d'apatite. Les apatites appartiennent au système hexagonal [44-45] et sont caractérisées par la formule générale : $\text{M}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$, avec M : cation divalent (alcalino-terreux), XO_4 et Y sont respectivement des anions plurivalent et monovalent. Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions.

L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxylapatite et la chlorapatite. Toutefois, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ions F^- supplémentaires contribue à préserver la neutralité électrique du cristal. D'autre part, une substitution fréquente dans les apatites concerne également les ions Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} . Lehr et al ont montré que cette substitution a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} [46]. Le réseau des apatites permet encore de nombreuses autres substitutions, généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le calcium est substitué par Mn, Sr, Mg, les terres rares, Na, K, H_2O , H_3O^+ , Cu, Sn, Pb, U, ... L'ion PO_4^{3-} peut aussi être substituable par SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$, AsO_4^{3-} et CrO_4^{2-} . Les ions SO_4^{2-} présentent vis-à-vis de PO_4^{3-} des possibilités de substitution comparables à celles de CO_3^{2-} pour certains [47], ou nettement inférieures pour d'autres [48].

II.3.2. Les minéraux de la gangue

Les minéraux des gangues associés aux éléments phosphatés dans les roches phosphatées sont très nombreux. Il s'agit principalement du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulgite, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, du sel, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, des matières organiques, de la néphéline, et les minéraux des pegmatites [34, 39].

Plusieurs paramètres physiques permettent de caractériser les phosphates naturels la nature et la taille dominantes de leur fraction phosphatée principale et de leur fraction phosphatée subordonnée éventuelle, la qualité du classement des clastoïdes, la nature et les proportions relatives de l'exogangue et de l'endogangue [34].

II.4. Domaines d'utilisation

Les applications actuelles du phosphore et de ses dérivés sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels [40]. Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils représentent environ 80 % de la consommation mondiale des phosphates.

- Dans les engrais, ils apportent leurs qualités fertilisantes particulières.
- Dans l'alimentation, ils sont employés pour les propriétés spécifiques du P_2O_5 dans le métabolisme.
- Dans les détergents, on les utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
- Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois P_2O_5 , ils apportent des qualités de résistance à l'inflammation
- En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion.
- Le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés. Ils ont des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc.
- Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [41] et des colorants [1,42,43].

II.5. Aperçu sur les phosphates algériens

L'Algérie recèle un potentiel de réserve important en phosphates. Les principales concentrations phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de

sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les Monts du Hodna au Nord, et les Monts des Nememchas-Tébessa au Sud-est Algérien [34].

D'étendue modeste, l'ensemble phosphaté du Hodna regroupe les gisements de Mzaita, Bordj-Redir et Maadid. Ces gisements présentent d'importantes variations de teneurs (12 à 23 % P_2O_5) et les réserves ne dépassant guère 10 millions de tonnes à Mzaita où le phosphate est particulièrement riche en silice (25 % SiO_2 en moyenne) [34].

Les couches phosphatées de Bordj-Redir, qui atteignent 25 % P_2O_5 sur 2.5 mètres d'épaisseur, sont pénalisées par des teneurs anormalement élevées en fer et en alumine (près de 7 %). Dans ces trois formations, les couches phosphatées contiennent des intercalations stériles qui compromettent leur exploitation.

- Les gisements de Dyr, Kouif, et Djebel-Onk constituent l'ensemble phosphaté des monts des Nememchas-Tébessa, lesquels se présentent en affleurements les plus étendus.

- Le gisement de Dyr, situé à une vingtaine de kilomètres au Nord-Est de Tébessa, présente des teneurs importantes en P_2O_5 (jusqu'à 31 %) mais les réserves du gisement sont moins importantes.

-Le gisement de Kouif est situé à 23 kilomètres au Nord-Est de Tébessa et constitue une cuvette elliptique synclinale dans l'axe, parallèle à celui de Dyr, se prolonge jusqu'en Tunisie. Les cinq couches exploitées, dont l'épaisseur atteint 3 mètres, présentent des teneurs voisines de 30 % P_2O_5 . Les réserves étant pratiquement épuisées, la baisse de rentabilité et les contraintes économiques ont conduit à l'arrêt de l'exploitation et à la reconversion du site.

La formation de Djebel Onk qui fait partie de notre travail, constitue le plus important gisement de phosphate algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation [34].

II.5.1. Les phosphates de Djebel-Onk

II.5.1.1. Situation géographique

La région de Djebel Onk est située au Sud - Est de l'Algérie, à 100 Km au Sud de la wilaya de Tébessa et à 20 Km de la frontière algéro - tunisienne [34, 35-37]. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 Km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts des Nememcha qui prolongent vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel Onk sont d'environ 635 m [34, 35,36].

II.5.1.2. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk

La région de Djebel-Onk présente une série de sept gisements :

a. Le gisement de Djemi Djema: Exploité depuis 1965 par l'entreprise Ferphos, est situé à 7 km à l'ouest de la ville de Bir El Ater, ville située à 20 km de la frontière Algéro-tunisienne.

b. Les gisements de Djemi Djema Est et Ouest ils s'étendent jusqu'à environ 1 kilomètre au Nord-Ouest de celle-ci.

c. Le gisement de Kef Es Sennoun: est situé à 2 Km de l'ouest de Djemi Djema et à 1 km de l'extrémité occidentale de la carrière du gisement de Djemi Djema ouest.

d. Le gisement de Djebel-Onk nord: est situé à 6 km au nord du centre minier de Djemi Djema. Il présente les meilleures ressources en phosphates dans tout le bassin phosphaté de Djebel Onk.

e. Le gisement de Oued Betita : est le plus éloigné de tous les gisements étudiés, il est situé à 45 Km du sud est du centre minier du Djebel Djemi Djema et n'est distant que de 2 à 4 km du gîte Midés en Tunisie.

f. Le gîte de Bled El Hadba: situé à 14 km au sud est des gisements du flanc de Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) et à 6 km de la frontière Algéro-tunisienne [34, 35, 36].

Le gisement de phosphate qui fait l'objet de ce travail est celui de Kef Es Sennoun. Ce dernier est actuellement exploité en carrière par l'Entreprise SOMIPHOS.

Les adsorbats : colorants et métaux lourds

III.1. Colorants

Les premiers travaux relatant l'utilisation de teintures naturelles sont datés de 2600 ans av J.C., mais ce n'est qu'en 1856 que l'industrie des colorants synthétiques voit le jour par William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, il découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Actuellement, il est commercialisé environ 100 000 variétés de colorants dans le monde. Ce nombre qui ne cesse de croître est équivalent à une production annuelle de 7.10^5 tonnes [50-1].

III.1.1. Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores [53, 54].

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 2 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [52].

Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques [54].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino -(NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Dyméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl(-HO)
Nitro(-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy(-OR)
Sulphure (<C=S)	Groupements donateurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre et un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité à la photolyse, résistance à l'oxydation chimique

(notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [49].

III.1.2. Utilisations

- Pigment (industrie des matières plastiques) ;
- Encre, papier (imprimerie) ;
- Colorant alimentaire (industrie agro alimentaire) ;
- Pigment des peintures, matériaux de construction, céramique (industrie du bâtiment) ;
- Colorant capillaire (industrie des cosmétiques ;
- Colorant et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- Carburant et huiles (industrie automobiles etc.,....) ;
- Colorant textiles a usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorant textiles a usage médical, etc.)[56].

III.1.3. Classification

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). Nous distinguons deux types de classification : classification chimique et classification tinctoriale. La classification chimique repose sur la nature du groupement chromophore et la tinctoriale sur la nature du groupement auxochrome ou bien les méthodes d'application [52, 1] comme rapporté sur le tableau 3.

Les colorants azoïques (-N=N-) solubles dans l'eau qui se répartissent sur plusieurs catégories (colorants basiques, acides, réactifs solubles dans l'eau) représentent 50% de la production mondiale de matières colorantes, suivie par les colorants anthraquinoniques [27].

Tableau 3 : Classification des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les azoïques	acides ou anioniques
Les anthraquinoniques	basiques ou cationiques
Les indigoïdes	développés ou azoïques insolubles
Les xanthènes	Les colorants de cuve, réactifs , directs, à
Les phtalocyanines	mordants, ou dispersés
Les nitrés et nitrosés	

III.1.4. Pollution par les colorants

La qualité de l'eau se dégrade par la présence dans les effluents de substances organiques et minérales souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile comptent parmi ces substances. De récentes estimations indiquent qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du procédé industriel de coloration [51]. Cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. Certains colorants causent de sérieux problèmes à l'environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [50].

III.1.5. Toxicité des colorants synthétiques

Une étude effectuée sur le recoupement des D_{L50} avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, a démontré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [21]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [27].

A partir des travaux effectués sur ces colorants, il a été démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl), l'estimation des risques de cancer impose de fixer

une concentration limite de 3,1 µg/l en colorant azoïque dans l'eau potable [52,55]. En outre, les colorants causent aussi

a) Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. La coloration du milieu est perçue par l'œil humain à partir de 5 µg/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [52,32].

b) Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Il est estimé que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [52].

c) Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité importante conduisent à la prolifération anarchique des plantes aquatiques à la surface, en conséquence elle empêche le passage de la lumière dans les strates les plus profondes des cours d'eau et les eaux stagnantes, causant ainsi l'inhibition de la photosynthèse des plantes se trouvant à ce niveau [32].

III.1.6. Procédés d'élimination

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, ces rejets textiles compte tenu de leur hétérogénéité de composition soumis à une chaîne par étapes successives de traitement pour les éliminer. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble (dégrillage, dessablage, déshuilage), suivi d'une dépollution par différentes technologies [52] :

Tableau 4: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles [52].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux ; Trichlorure de fer ; Polyélectrolytes.	Équipement simple ; Décoloration ; relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la couleur ; Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités ;	Investissement important •Sélectif •Encrassement rapide des membranes. •Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains Adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible Sélectif Formation de boues
Oxydation Chimique	Ozone Réactif de Fenton Chloration	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace Opération simple Oxydant puissant	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés •Efficacité limitée pour certains colorants •Produits d'oxydation inconnus •Coûts élevé •Formation de sous produits dechloration (trihalométhanes) Cancérogènes

III.2. Les métaux lourds

III.2.1. Introduction

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée. Ce sont des polluants qui ont un fort impact toxicologique [57]. Ils peuvent être définis comme [58]. Tout métal ayant une densité supérieure à 5, ayant un numéro atomique élevé (en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$)) et pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [59,60].

Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont un impact sur la faune, la flore et sur l'homme [58].

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. La plupart des métaux lourds considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie, à l'état de traces.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les vivants car :

- Ils ne sont pas biodégradables ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [61].

III.2.2 Principales sources de pollution métallique

Les activités responsables de l'émission de cuivre, zinc, cadmium et plomb dans l'environnement sont nombreuses et de manière non exhaustive, on retiendra :

- L'activité liée aux pratiques agricoles et plus particulièrement l'emploi de substances non exemptes de métaux dans le but de fertiliser les sols agricoles ou d'améliorer la production, c'est le cas des boues issues des stations d'épuration, épandues dans les cultures et des engrais phosphatés [62].
- L'industrie métallurgique, qui engendre une pollution à la fois directe (rejet de déchets ou d'effluents) ou indirecte (transport de substances polluantes par voie aérienne et retombées atmosphériques), les exploitations et les extractions minières.
- Les activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers [63].

La pollution ainsi générée se trouve soit dans les eaux de ruissellement de chaussées routières, soit sous forme de poussières atmosphériques. La majorité des polluants minéraux transitent par les sols. Ils peuvent soit subir des transformations chimiques, physiques ou biologiques, qui auront pour effet de les immobiliser ou de les retarder, soit être entraînés par les eaux

d'infiltration dans des horizons plus profonds et même atteindre les nappes phréatiques. Les dangers liés aux rejets des métaux lourds se posent donc à la fois en terme de risque de dégradation de la qualité des sols, mais également en terme de risque pour la ressource en eaux souterraines [64].

III.3. Le plomb

III.3.1. Définition

Le plomb est connu depuis la haute antiquité. Il vient du latin plumbum signifiant liquide argenté. C'est un métal bleuté brillant très mou très malléable et ductile. Il ne réagit ni avec l'oxygène, ni avec l'eau mais il est attaqué par l'acide nitrique [65]. C'est un élément chimique toxique, cumulatif pour l'homme, la faune et la flore [66]. Il trouve des applications extensives de jour en jour comme un produit de batteries, peintures, céramique, ...etc [67]. On le rencontre largement dans le sol pollué, sites industriels, et beaucoup d'autres endroits [68]. Il se cristallise selon la structure cubique à faces centrées (figure 4)

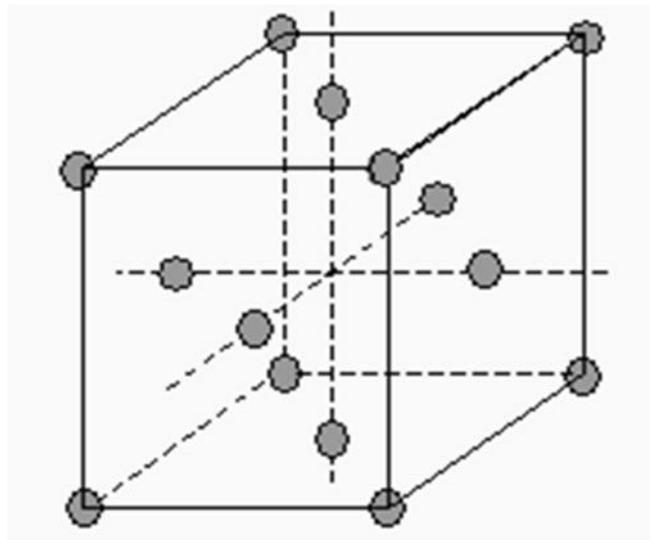


Figure 4 : structure cristalline du plomb

III.3.2. Propriétés physico-chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau 5 :

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du plomb [69] :

Caractère	Valeur
Numéro atomique	82
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	207,2
Masse volumique à 20°C (g.cm ⁻³)	11,34
Température d'ébullition (°C)	1755
Température de fusion (°C)	327
Rayon atomique (van der waals) (nm)	0,154
Rayon ionique (nm)	0,12 (+2) ; 0,084 (+4)
Nombre d'isotopes (4)	(²⁰⁷ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁵ Pb, ²⁰⁴ Pb)
Configuration électronique	[Xe] 4 f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6 s ² 6 p ²
Energie de première ionisation (kJ.mol ⁻¹)	715,4
Energie de deuxième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	1450,0
Energie de troisième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	3080,7
Energie de quatrième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	4082,3
Energie de cinquième ionisation (kJ.mol ⁻¹)	6608
Potentiel standard (V)	-0,13 (Pb ²⁺ /Pb); -1,5V(Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺)
Pression de vapeur à 20°C (Pa)	5,65 10 ⁻⁰⁷
Solubilité (mol.m ⁻³)	4,62 10 ⁻⁰²

III.3.3. Etat naturel

Le plomb est dispersé dans l'écorce terrestre sous forme d'environ 170 espèces minéralogiques différentes dont les deux principales sont la galène (PbS) et la cérusite (PbCO₃). La galène est de loin la première source de production de plomb, elle est souvent associée à d'autres minéraux, en particulier, à ceux contenant du zinc et du cadmium [69].

III. 3.3.1.La galène

Minerai sulfuré de formule générale PbS, d'origine filonienne et parfois provient d'imprégnation dans des calcaires ou dolomites (Ca Mg(CO₃)₂). Elle cristallise dans le système cubique de densité 7.5 dans l'échelle de Mohrs. Dans les minerais purs, elle se présente souvent sous forme de gros cristaux friables. La composition de ces dernières s'approche beaucoup de la composition stœchiométrique idéale : Pb (86.6%), S (13.4%).

Elle est généralement plus ou moins argentifère et quelques fois aurifère quand elle contient du mispickel ou des pyrites aurifères. Ces dernières sont souvent partiellement oxydées dans les mines de surface, et l'on y trouve de la cérusite (PbCO_3) et de l'anglésite (PbSO_4) [70].

III.3.3.2. Autres minerais

Parmi les nombreuses autres formes minéralogiques, nous pouvons citer :

- La pyromorphite : chlorophosphate de plomb ;
- La cérusite : carbonate de plomb ;
- L'anglésite : sulfate de plomb ;
- La crocoite : PbCrO_4
- La wulfénite : PbMoO_4 ...etc [70]

III.3.4. Différentes formes

Les émissions industrielles ont une origine plus ancienne que les émissions automobiles. La principale source de plomb généré par l'industrie est directement liée à l'extraction et à la production métallique primaire [71]. Le plomb existe sous forme métallique, inorganique, et organique.

- Le plomb métallique est insoluble dans l'eau, il est très malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau, ainsi que dans les alliages utilisés pour la soudure de la tuyauterie ;
- Une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb. Les plus fréquemment rencontrés, sont les chlorures, les chromates, les nitrates, les oxydes, les phosphates et les sulfates ;
- Plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) et le plomb tétraéthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), deux additifs autrefois utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence [57].

III.3.5. Utilisations

La principale application industrielle du plomb est la fabrication de batteries d'accumulateurs. Elle a consommé plus de 70 % de la production mondiale de ce métal, en 1997. A cause de ses propriétés mécaniques, le plomb a été ou est actuellement utilisé pour la fabrication de tuyaux d'évacuation (et autrefois d'adduction) d'eau, celle d'élément de couverture de toits, de balcons, pour l'isolation contre le bruit et les vibrations, la protection de câbles, de fils d'acier ou de ligne téléphonique. En alliage avec d'autres métaux, il permet de produire des fils et des bâtons de soudure (Pb/Sn), des caractères d'imprimerie (Pb/Sn),

des bronzes à ciseler, des munitions. La capacité qu'a le plomb à absorber les rayonnements X et gamma a conduit à son utilisation dans la production de matériels de radioprotection. Le minium de plomb (Pb_3O_4) longtemps été le matériau de choix pour protéger les pièces de fer ou de fonte de la corrosion. Divers oxydes et sels de plomb sont (ou ont été) employés pour la fabrication de peintures, d'encre, d'émaux, de matières plastiques et de colorants capillaires le plomb est également utilisé en verrerie, notamment pour la production de cristal. Certains sels organiques de plomb entrent dans la composition de lubrifiants. Dans les années 1960, 10 % de la production mondiale de plomb servait à la préparation d'additifs antidétonants des carburants automobile ; cette production est devenue une application mineure de plomb puisque l'utilisation de ces additifs est en voie d'abandon [72].

III.3.6. Toxicité

Le plomb est l'un des métaux le plus anciennement et le plus largement utilisé par l'homme. Sa toxicité est connue depuis l'antiquité et elle est toujours d'actualité : les expositions professionnelles au plomb restent très fréquentes. La libération d'écailles ou de poussières par la peinture de revêtements muraux anciens et mal entretenus est la source de nombreux cas de saturnisme infantile, dans divers pays. Dans les zones où l'eau distribuée est faiblement minéralisée, elle peut être agressive pour le système d'adduction et se charger en différents métaux, dont le plomb [72]. Sa toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme, de la faune et de la flore.

III.3.6.1. Toxicité pour l'homme

Le plomb est un toxique cumulatif pouvant entraîner des troubles irréversibles pour la population générale et tout particulièrement pour les jeunes enfants [58,61]. C'est sans doute le neurotoxique dont la nocivité pour les enfants est la plus largement connue [62].

Le plomb organique (il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle ($Pb(CH_3)_4$) et le plomb tétraéthyle ($Pb(CH_2CH_3)_4$), deux additifs autrefois utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence) perturbent fortement le système nerveux [63] quant au plomb métallique, il peut conduire au saturnisme [64].

Le plomb peut avoir plusieurs effets bien connus :

- Neurotoxicité chronique [65, 66] ;
- Coliques de plomb (crises douloureuses abdominales très violentes);
- Anémie saturnine [65,67] ;
- Les problèmes Cardio-vasculaires [65] ;
- Hypertension [67] ;

- Affection du foie et des reins [68] ;
- Cancer [69].

III.3.6.2. Toxicité sur l'environnement

De la même manière qu'il est toxique pour l'être humain, le plomb peut avoir des conséquences sur l'environnement. La plupart du plomb que l'on trouve dans l'environnement est le résultat d'activités humaines [73]. Des études préalables ont montré que l'environnement marin contient des polluants tels que le plomb et autres métaux lourds provenant des rejets industriels [74]. Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Tous ces organismes peuvent souffrir des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés, ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes [73]. Le plomb peut intoxiquer certains animaux. Il a été découvert que les canards et les oies peuvent s'intoxiquer avec le plomb des balles perdues qui s'accumulent dans les sédiments des marécages et que la capacité reproductive de certains espèces animales peut être atteinte par le plomb [75].

III.4. Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents

L'évolution de la réglementation en matière de rejets métallifères a conduit à développer de nouveaux procédés de récupération des métaux lourds. Des techniques très variées qui relèvent de : la thermique, la physique, la chimie ou la biologie, sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des métaux lourds issus en majorité des rejets industriels [67]. Les procédés les plus utilisés sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6: Caractéristiques de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées [76].

Procédés	Caractéristique
Adsorption	Procédé non destructif
Biologique	Utilisation de cultures biologiques
Physico-chimique <ul style="list-style-type: none"> • Coagulation • Flocculation 	Fixation des polluants et séparation des produits formés
Incinération	Combustion thermique
Oxydation chimique <ul style="list-style-type: none"> • Ozonation 	Utilisation d'un oxydant (O ₃ , Cl ₂ , ClO ₂ , H ₂ O, KMnO ₄)
Électrochimie <ul style="list-style-type: none"> • Electrocoagulation • Electroflocculation 	Électrolyse
Oxydation avancée <ul style="list-style-type: none"> • Photochimique • Photocatalyse 	Procédé émergent
Membranaire <ul style="list-style-type: none"> • Filtration • Osmose inverse 	Procédé non destructif de séparation

Partie pratique

Matériels et méthodes utilisées

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption des adsorbats utilisés qui sont le bleu de méthylène (BM) et le plomb en solution aqueuse (Pb^{2+}) sur les rejets de phosphate naturel de granulométrie inférieure à 100 μm , provenant de la région de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie).

I.2. Matériel et produits chimiques

I.2.1. Matériel utilisé

- **Tamiseuse:** L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 min.
- **Echantillonneur:** L'échantillonnage des phosphates de différentes granulométries a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur de marque RETSCH PT 100.
- **pH mètre:** La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses de bleu de méthylène et de Pb^{2+} , a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque JENWAY 3510, muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. L'appareil est préalablement étalonné avant chaque utilisation avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 9. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 0.1N.
- **Centrifugeuse :** La séparation du mélange (solution de BM ou Pb^{2+} - phosphates) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 trs/min pendant 4 min.
- **Balance :** Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à $\pm 0.0001g$.
- **Multimètre:** La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un multimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720.
- **Plaque chauffante :** La température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.
- **Spectrophotomètre :** Les absorbances des solutions de BM ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

- **Spectrophotomètre à absorption atomique (SAA) :** Pour la mesure des absorbances des solutions de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A.A) à flamme, de marque AURORA Instrument.

I.2.2. Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36.5-38% et de masse molaire égale à 36.5 g.mol^{-1} , de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Hydroxyde de sodium (NaOH), de pureté 97% et de masse molaire égale à 40 g.mol^{-1} , de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Nitrate de plomb de formule chimique ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), de pureté 99% et de masse molaire égale à 331.2 g.mol^{-1} .
- Bleu de méthylène de formule chimique ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$), de masse molaire $319.86 \text{ g.mol}^{-1}$, de pureté 100% et de marque BIOCHEM Chemopharma

I.3. Préparation et caractérisation physico-chimique de l'adsorbant

Le phosphate naturel utilisé au cours de cette étude provient de la région de kef Sennoun, situé à 2 km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1 km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi-Djema Ouest du gisement de Djebel Onk (Algérie).

Il se présente sous forme concassée de couleur beige.

Les méthodes d'analyse utilisées pour sa caractérisation sont: La diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la méthode B.E.T.

I.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques

Le phosphate tout-venant a subi:

- **Echantillonnage**

Le phosphate brut a subi l'échantillonnage afin d'obtenir, autant que possible, une fraction représentative qui est une quantité homogène, identique à la composition moyenne de la masse totale et qui pèse quelques grammes, voir quelques centaines de grammes [100].

- **Tamissage**

Pour cette opération nous avons utilisé une série de tamis de dimensions différentes 100, 250 et 500 μm pour séparer les différentes fractions granulométriques.

Nous nous sommes intéressées dans notre étude à la fraction fine (FF) $< 100 \mu\text{m}$, car c'est un rejet et plus un échantillon est divisé plus sa surface est grande.

I.4. Adsorbats

Les adsorbats utilisés dans notre étude sont le bleu de méthylène (BM), c'est un colorant textile basique et le nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$. La formule développée de BM est représentée sur la figure 5 et les propriétés physico-chimiques de BM et de $Pb(NO_3)_2$ sont récapitulées respectivement dans les tableaux 7 et 8.

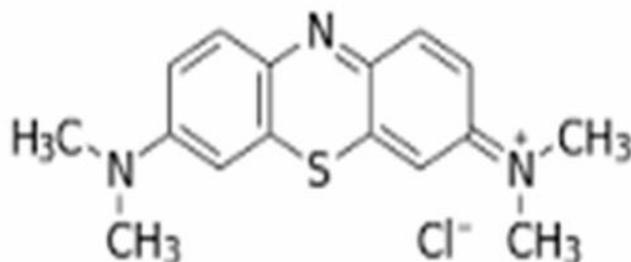


Figure 5: Formule développée du bleu de méthylène

Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène

Nom usuel	Formule chimique	Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau	λ_{max} (nm)	Pka	I.C Indice de couleur
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	319.86	Elevée	664	3.8	52015

Tableau 8: Caractéristiques physico-chimiques du nitrate de plomb

Nom	Aspect	Masse atomique (g.mol ⁻¹)	Odeur	Point de fusion (°C)	Pression de vapeur (°C)	Densité à 20°C (kg/m ³)	Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	Indication de danger
Nitrate de plomb Pb(NO ₃) ₂	Cristallin de couleur blanche	331.2	Inodore	458-459	20	1850	522	Toxique

L'analyse des solutions d'ions Pb^{2+} et de BM, a été réalisée respectivement par spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A) et la spectrophotométrie UV-Visible.

I.4.1. Méthodes de caractérisation UV Visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à l . En général, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon .l.C = - \log T \quad (29)$$

Où :

A : Désigne l'absorbance ;

I_0 : Intensité du rayon incident (cd : candella) ;

I : Intensité du rayon transmis (cd : candella) ;

ϵ : Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm) ;

l : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la cuve ou cellule en Cm) ;

C : La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L) ;

T : Transmittance.

I.4.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique :

La spectrophotométrie à absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative, très utilisée pour doser des métaux présents en solution à faible concentration. Elle permet un dosage rapide même des éléments à l'état de traces en présence d'autres éléments en forte concentration.

Nous donnons sur la figure 6 le schéma d'un spectrophotomètre à absorption atomique.

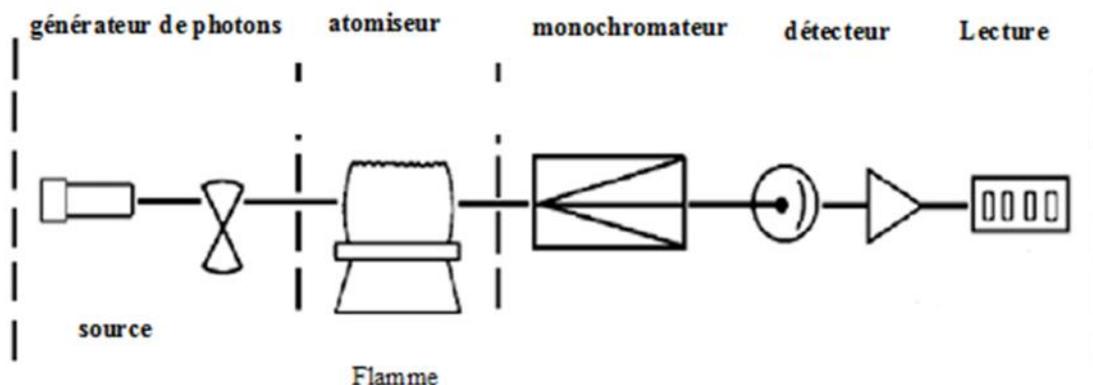


Figure 6: Spectrophotomètre absorption atomique.

- **Un générateur de photons:** Densité à fournir un flux de photons d'une intensité constante dans le temps et de fréquence bien définie correspondant à l'élément à doser.
Comme générateur de photons le plus répandu, est la lampe à cathode creuse qui est constituée par le métal à doser excité par une décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à très basse pression.
- **Un atomiseur:** Il consiste à réduire l'élément à doser à l'état atomique par une flamme alimentée par un mélange de gaz combustible et de comburant. Il est caractérisé par sa vitesse de combustion et sa température.
- **Un monochromateur simple:** Destiné à la sélection de la longueur d'onde.
- **Un détecteur:** Dans la plupart des cas, il s'agit d'un photomultiplicateur relié à un amplificateur de signal.
- **Un système de visualisation:** dans la majorité des spectrophotomètres modernes, la lecture se fait directement sur l'écran d'un micro-ordinateur relié à l'appareil.

I.4.2.1. Principe de fonctionnement

La S.A.A est basée sur le mécanisme d'absorption de radiations lumineuses par les atomes neutres d'un élément. Les atomes sont obtenus par vaporisation dans un brûleur de la solution contenant l'élément à doser. La mesure de l'intensité lumineuse avant et après le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption.

L'absorbance en fonction de la concentration de la solution initiale que l'on cherche à déterminer, est donnée par la loi de **BEER-LAMBERT** :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_i^n \epsilon_{\lambda i} \cdot l \cdot C_i \quad (30)$$

Où :

A : Absorbance ou densité optique interne ;

I_0 : Intensité du faisceau lumineux incident, (cd : candella) ;

I : Intensité du faisceau lumineux transmis, (cd) ;

$\epsilon_{\lambda i}$: Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (l/mol.cm) ;

C : Concentration de l'élément à doser (mol/L) ;

L : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante longueur de la flamme ou du four (cm).

I.4.2.2. Avantages de la méthode

Elle permet de faire un grand nombre d'analyses en un temps réduit, de détecter et de doser un nombre important d'éléments. La grande sensibilité de l'appareil est liée à la qualité

de la lampe, à la nature de la solution à vaporiser et au choix du brûleur. En outre, elle présente d'autres avantages comme :

- Un volume de l'échantillon à analyser relativement faible ;
- Une simplicité de préparation des échantillons ;
- Une rapidité d'exécution ;
- Une bonne reproductibilité des analyses ;

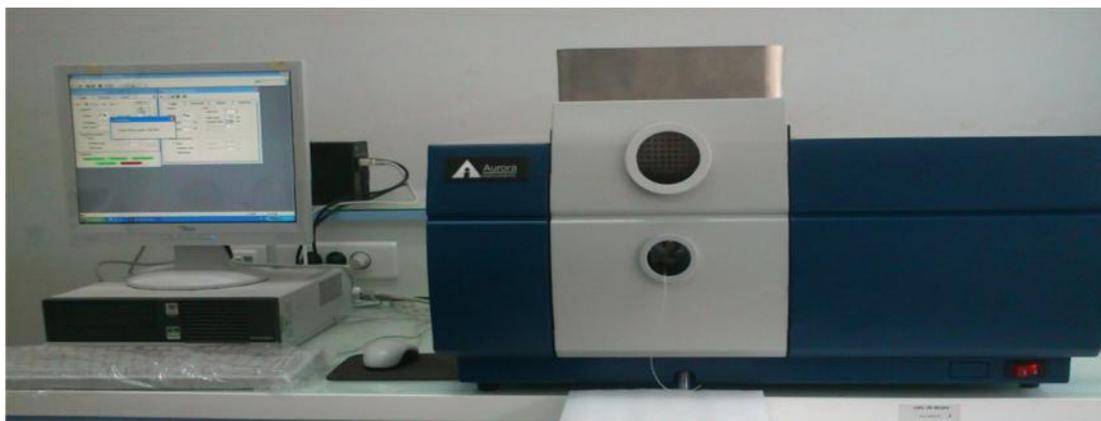


Figure 7 : Spectrophotomètre absorption atomique

I.4.3. Préparation des solutions

La solution mère de bleu de méthylène de concentration égale à 1g/L, a été préparée en faisant dissoudre 1g de BM dans un litre d'eau distillée, tandis que la solution mère de concentration en Pb^{2+} (1g/L), a été préparée en faisant dissoudre 0.1614 g de $Pb(NO_3)_2$ g dans un litre d'eau distillée de conductivité 1.6 à 2.9 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et de $\text{pH}=6$ pour BM, 5.8 pour la solution de Pb^{2+} . Des solutions de concentrations plus faibles (20, 40, 60,80 et 100 mg/L) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée. Le pH des solutions est ajusté à l'aide de solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,1N.

I.4.3.1. Méthodes de dosage

L'analyse des solutions de BM a été effectuée avec un spectrophotomètre UV Visible mono-faisceau dont les caractéristiques ont été citées dans le paragraphe I.2.1.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{max} est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant à différentes concentrations. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 8.

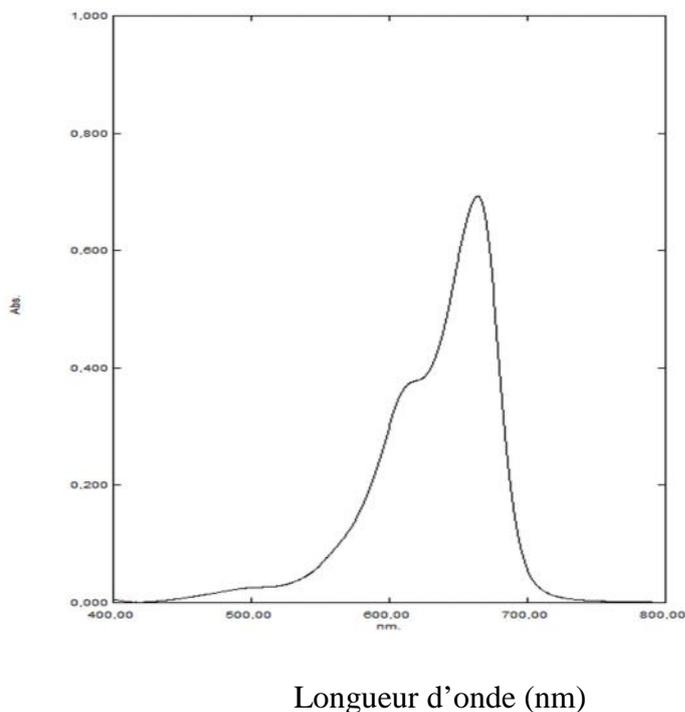


Figure 8: Spectre visible du bleu de méthylène.

Les concentrations résiduelles en BM et en Pb^{2+} sont déduites respectivement des courbes d'étalonnage de BM et de Pb^{2+} .

I.4.3.2. Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentration en BM variant de 0.1 à 4 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à des pH 4, 6, 8 et 10 et analysées à la longueur d'onde (égale 664 nm) correspondant au maximum d'absorption du bleu de méthylène. La figure 9 représente les courbes d'étalonnage correspondant à différents pH. Les solutions étalons de concentrations en Pb^{2+} variant de 1 à 8 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration égale à 100 mg/L en Pb^{2+} et analysées par S.A.A. L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de Pb^{2+} soit ($\lambda_{max}=237nm$). Le passage de la valeur de l'absorbance à la concentration de la solution se fait à l'aide de la courbe d'étalonnage ($Abs=f(c)$) donnée sur la figure 10.

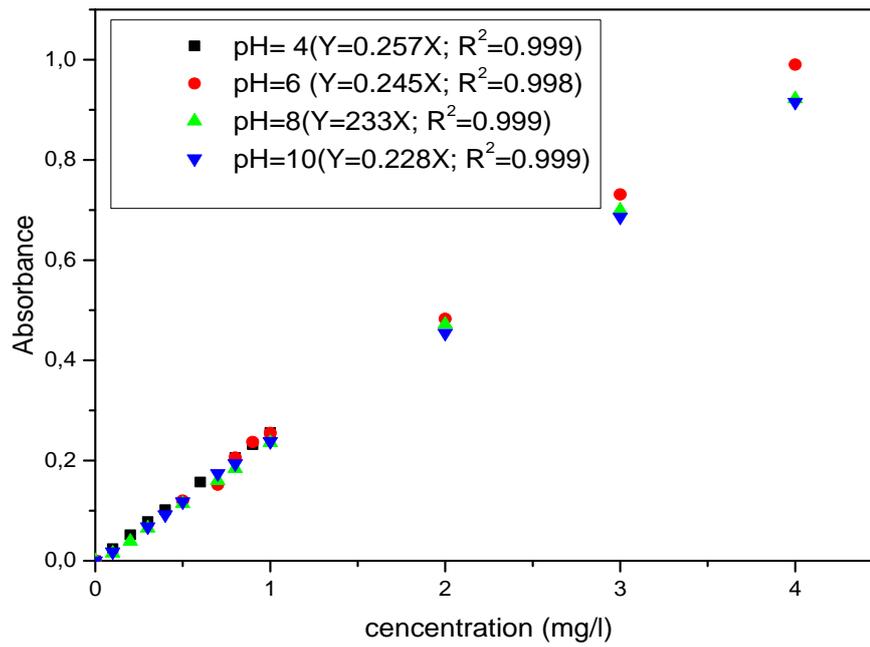


Figure 9: Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène à différents pH

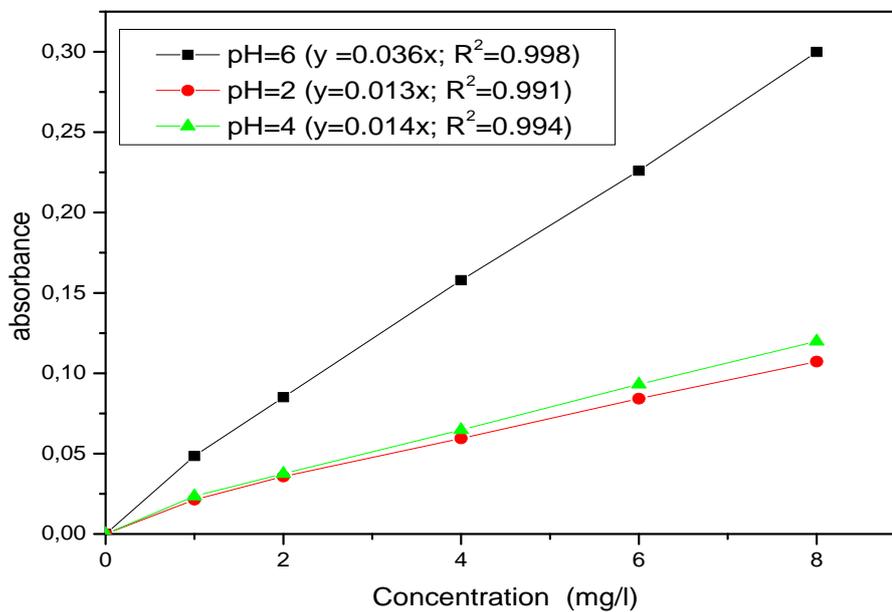


Figure 10: Courbes d'étalonnage pour la solution de pb²⁺ à différents pH

I.5. Application de l'adsorption du BM et de Pb^{2+} par les phosphates naturels

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du BM et du plomb par le phosphate de granulométrie $< 100 \mu m$ ou la fraction fine (FF).

I.5.1. Paramètres étudiés

Dans les procédés d'adsorption, les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption sont :

- Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de l'adsorbat ;
- Le pH de la solution de colorant;
- La température du milieu réactionnel.

I.5.2. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par des bouchons en liège afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. Pour chaque temps de contact, une certaine quantité de phosphate est introduite dans un erlenmeyer avec 50 mL de la solution de BM ou de Pb^{2+} à une concentration donnée C_0 (mg/L). Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'adsorbant (figure 11).

Après un temps d'agitation donné, un volume de 8 mL de la solution est prélevé et centrifugé à 5000 trs/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle en adsorbat est suivie par spectrophotométrie UV-Visible pour (BM) ou SAA pour (Pb^{2+}) après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Nous donnons sur la figure 11, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption. Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres influents sur l'adsorption.

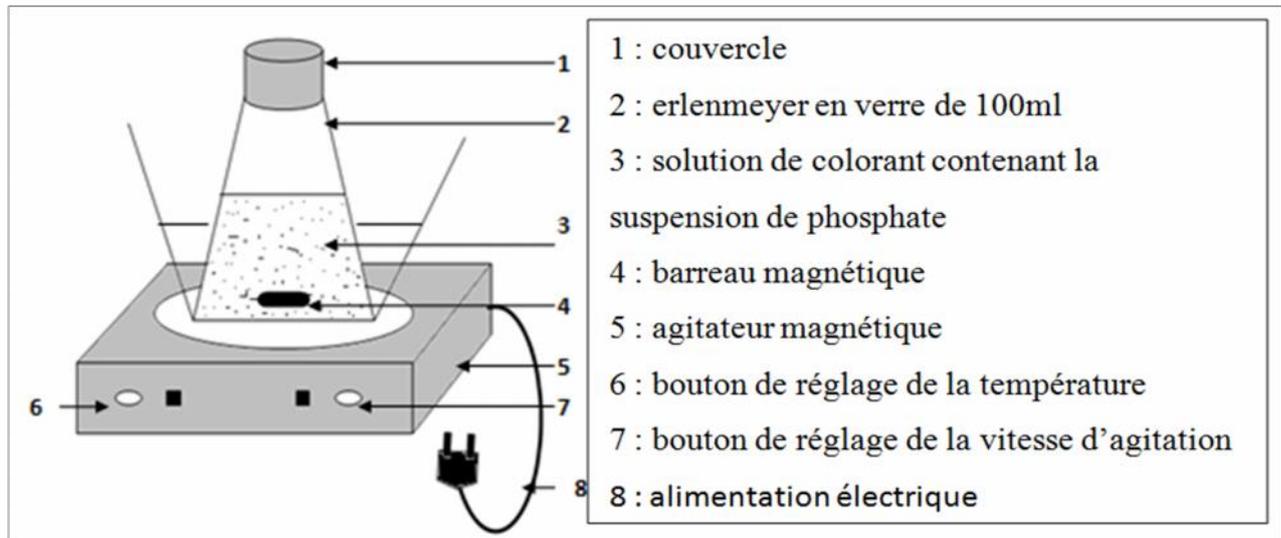


Figure11 : Schéma du dispositif expérimental.

I.5.3. Détermination du taux d'élimination

Il est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'élimination}\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (31)$$

Avec :

C_e : Concentration résiduelle du colorant ou du plomb à l'équilibre (mg/L) .

C_0 : concentration initiale de l'adsorbats (mg/l).

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la caractérisation physico-chimique de notre adsorbant (Rejets de phosphates de granulométrie < 100 μm ou fraction fine (FF)). Par la suite nous donnerons les résultats de l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène ou du plomb et l'influence de certains paramètres sur l'adsorption.

II.1. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant

II.1.1. Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X (DRX)

Les résultats obtenus pour l'échantillon étudié sont représentés dans le diffractogramme de la figure 12.

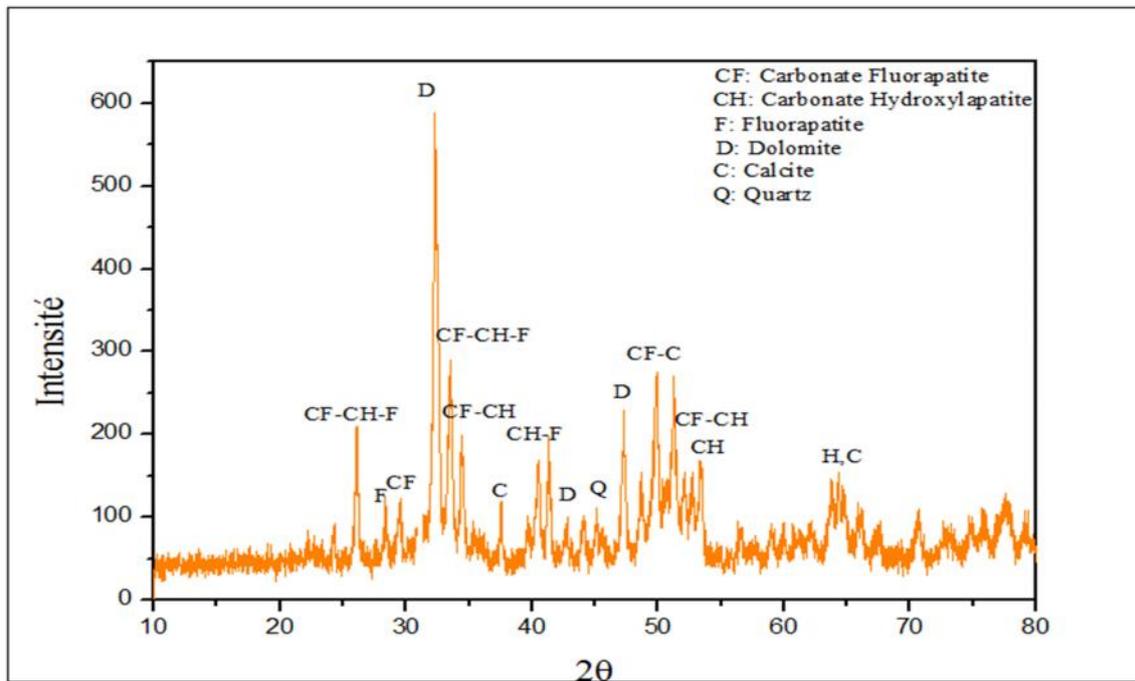


Figure12: Diffractogramme des rayons X

Les espèces minérales identifiées sont représentées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Composition minéralogique.

Type de phosphate	Minéraux principaux	Minéraux secondaires
Fraction fine (FF)	Dolomite	Carbonate fluorapatite, Fluorapatite Carbonate hydroxyl-apatite, quartz et calcite.

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique, la présence de la dolomite ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$), comme minéral principal et du carbonate fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), de la

fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), du carbonate hydroxyl apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), du quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO_3) comme minéraux secondaires. Les raies caractéristiques des éléments phosphatés ne sont pas très intenses en revanche les raies de la phase dolomitique sont intenses.

II.1.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Nous donnons sur la figure 13, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant.

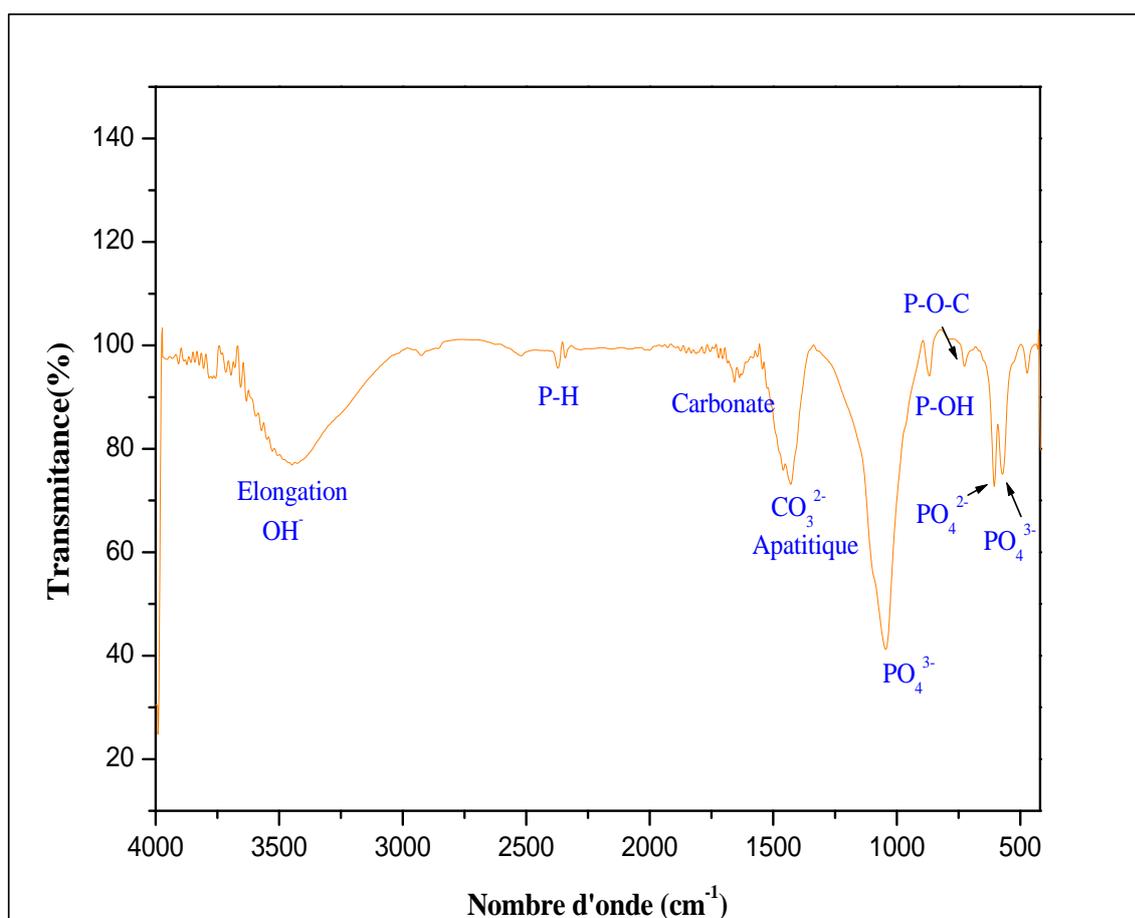


Figure 13 : Spectre IR de l'adsorbant.

L'identification et les positions des bandes observées par IR pour l'échantillon étudié sont rapportées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Position et identification des bandes observées par IR.

Position (cm ⁻¹) et intensité des bandes	Identification des bandes
568	PO ₄ ³⁻
610	PO ₄ ²⁻
726	P-O-C
868	Elongation P-OH des groupes HPO ₄
1046	PO ₄ ³⁻
1428	CO ₃ ²⁻ apatitique
1645	CO ₃ ²⁻
2364	P-H
3410, 3500	Élongation OH, OH lié au Ca(OH) ₂

L'analyse par spectrométrie Infrarouge, effectuée sur les rejets de phosphates naturels (FF), a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxyles OH⁻ de l'apatite. Les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des carbonates apatitiques ne sont pas très intenses ce qui amène à déduire que la fraction fine n'est pas riche en phosphates.

II.1.3. Mesures texturales (B.E.T)

La surface spécifique et le volume de l'adsorbant utilisé dans cette étude ont été déterminés par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Cette technique consiste à tracer l'isotherme d'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) [77] à une température voisine de son point d'ébullition (77K). Les mesures d'adsorption nécessitent des pores dégagés de gaz adsorbé (CO₂, O₂,...) et de l'eau d'adsorption. Pour y arriver, un traitement sous pression suivi d'un chauffage à 150° C est appliqué à l'adsorbant utilisé avant de le maintenir à -196°C. Les mesures sont réalisées à l'université A.MIRA de Béjaia à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000, par injection automatique d'azote pour des pressions relatives variant de 0 à 1. L'appareil en question est couplé à un ordinateur muni d'un logiciel pour le calcul des surfaces spécifiques et du volume poreux en se servant de l'équation BET dont la forme linéaire est la suivante :

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

P₀ : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R.T}}$;

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ;

R : Constante des gaz parfaits (J/mol.K) ;

T : Température absolue (K).

L'équation BET n'est généralement applicable que dans un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.35) où les courbes théoriques et pratiques se concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

Le graphe $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ donne la pente $\frac{C-1}{C.V_m} = \alpha$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C.V_m} = \beta$. On peut alors déterminer graphiquement les valeurs de V_m et C . Ce qui nous conduit à calculer la surface spécifique BET (S_{BET}) en se servant de la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (2)$$

Avec :

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

V_M : Volume molaire de l'azote ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

Pour l'azote à 77K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$ ce qui nous conduit à :

$$S_{BET} = 4,356 V_m \quad (3)$$

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [78]

Le volume poreux total (V_P) en (cm^3/g) est donné par l'équation suivante :

$$V_P = \frac{N \cdot V_{ads}}{\rho \cdot V_M} \quad (4)$$

Avec ρ : Masse volumique de l'azote ($0,808 \text{ g/cm}^3$)

Avec :

V_{ads} : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P ;

M : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol).

$V_p = 0,0015468 \cdot V_{ads}$

II.1.3.1 Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35K

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77,35K obtenue pour notre adsorbant est tracée sur la figure 14.

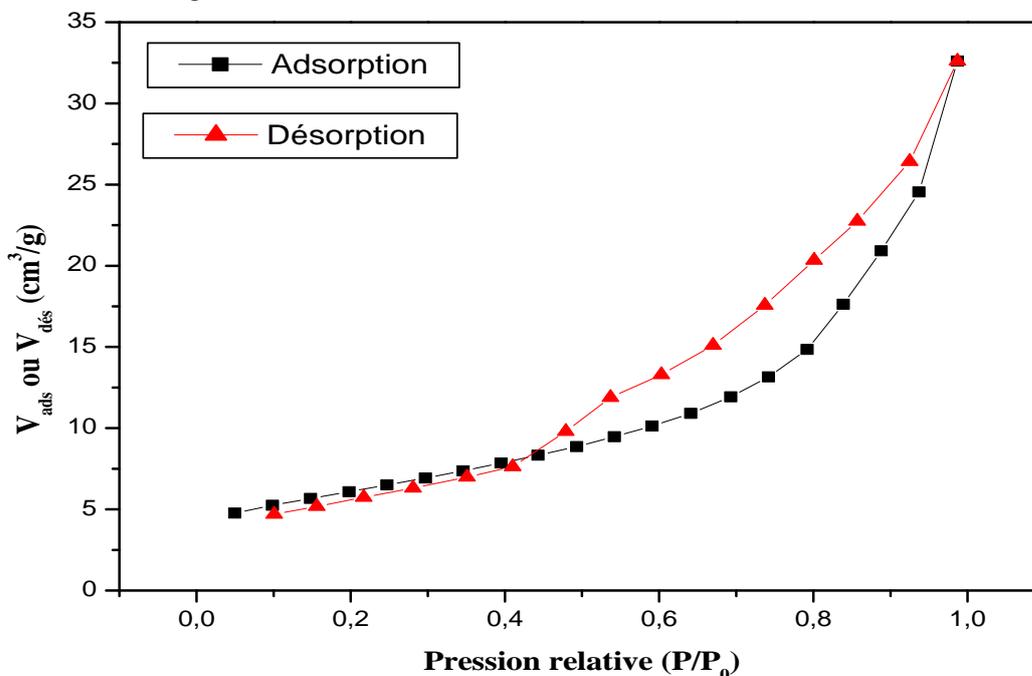


Figure 14 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.

La forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre échantillon s'apparente au type II de la classification de l'I.U.P.A.C en raison de l'absence de palier de saturation aux grandes pressions relatives qui caractérise la forme des isothermes de type IV. La boucle d'hystérésis observée est de type H₃. Elle est rencontrée dans les isothermes de types II, caractéristiques des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Ce sont les caractéristiques d'un solide mésoporeux.

II.1.3.2. Détermination de la surface spécifique

L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé, en reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

On obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine permettant de déterminer les constantes V_m et C . A partir de ces constantes on trouve la surface spécifique de notre échantillon.

Nos résultats sont représentés sur la figure 15.

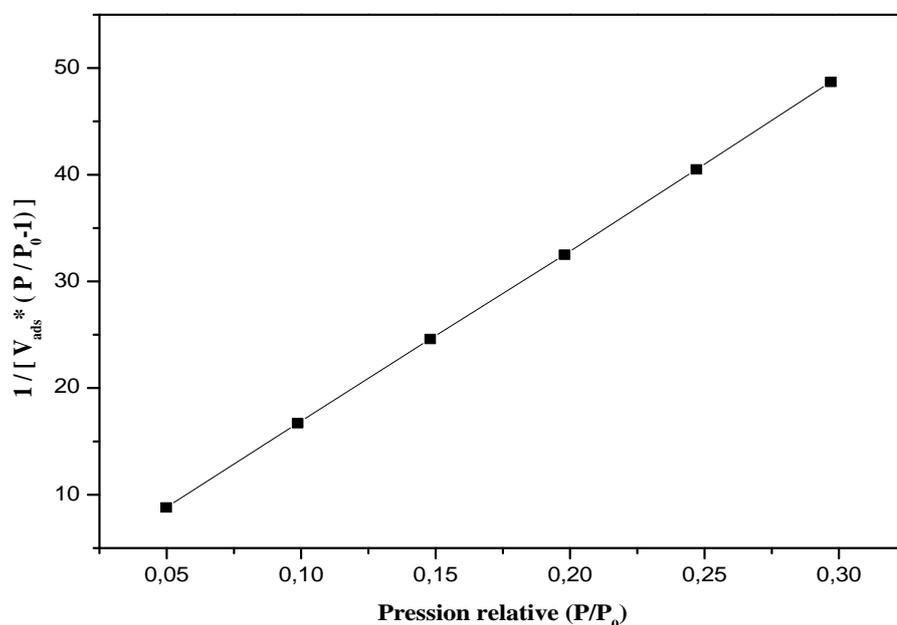


Figure 15 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote

L'exploitation de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'accéder à la constante C et V_m , et de déduire la surface spécifique de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Résultats du modèle BET.

Absorbant	Pente ()	Ordonnée à l'origine ()	C	V_m (cm^3/g d'adsorbant))
FF	161.11	0.7182	225.325	0.0062

II.1.3.3. Détermination du volume poreux total

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposé liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d'un gramme de solide [23]. Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenu en conditions STP (Standard Temperature Pressure) par le coefficient de conversion qui est égal à 0.001547 [79].

A partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77.35 K, on peut déduire le volume poreux total ainsi que la surface spécifique de notre adsorbant. Les résultats sont consignés dans le tableau 12

Tableau 12 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.

Adsorbant	P/P ₀	Volume poreux total (cm ³ /g)	S _{BET} (m ² /g)
FF	0.98686	0.005042	25.92

La valeur du volume poreux (0.005042 cm³/g) montre que le phosphate naturel utilisé possède une faible porosité.

II.1.3.4. Etude de la porosité

Afin de mettre en évidence la microporosité de phosphate naturel (FF) utilisé au cours de cette étude, nous avons fait appel à la méthode du diagramme t (t-plot) qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées en fonction de la pression relative.

L'estimation de cette épaisseur (t) est tirée de [79]:

$$\text{Soit de l'équation de Halsey :} \quad t = 3,54 * \left[-5 * \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^{1/3} \quad (5)$$

$$\text{Soit de l'équation de Harkins-Jura :} \quad t = \left[\frac{0.1399}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0.5} \quad (6)$$

Dans notre cas, l'estimation de l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées a été calculée en utilisant la relation de Harkins et Jura.

- Pour des solides non microporeux, on obtient une droite passant par l'origine et dont la pente est une mesure de l'aire externe ;
- Pour des solides microporeux, la droite ne passe pas par l'origine. La pente de la partie linéaire donne accès à la surface externe et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux, une déviation par rapport à la droite peut être due, soit à la présence de petits micropores (ultra-micropores et super-micropores), dans ce cas, on observe une pente décroissante aux pressions relatives élevées. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure 16.

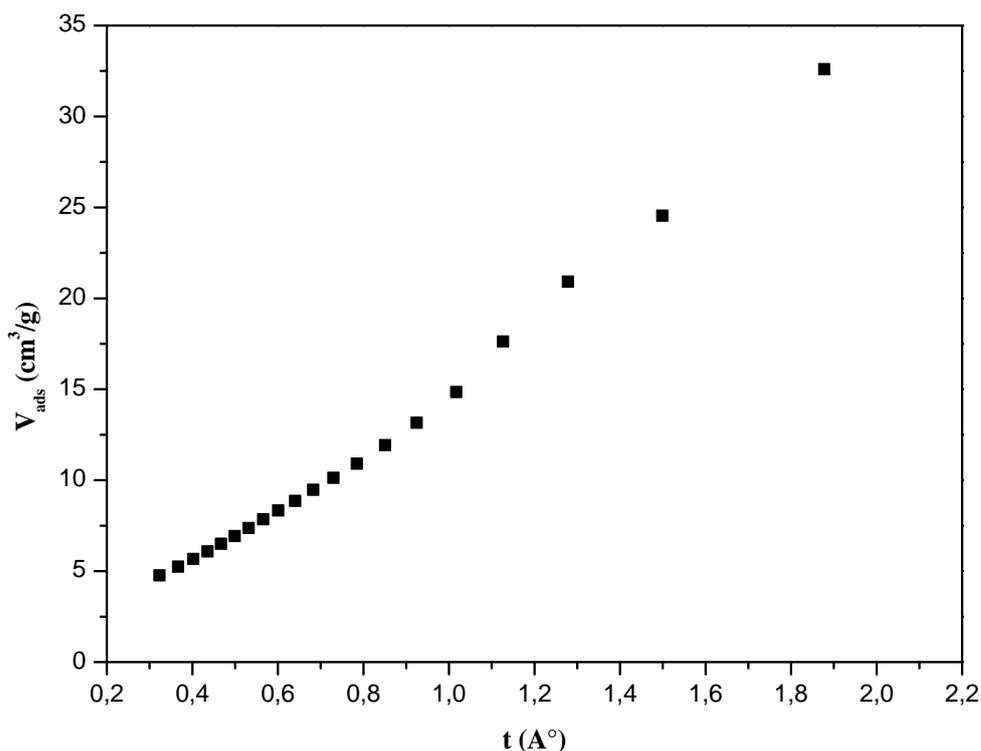


Figure 16 : Diagramme de t-plot.

Il ressort que la courbe transformée (t) ressemble à la forme II de De Boer, correspondant aux adsorbants mésoporeux, pour ce type, la forme linéaire entre V_{ads} et t n'est valable que pour les faibles valeurs de P/P_0 [80]. Ainsi, nous constatons, que la courbe transformée (t) correspondante est une droite passant par l'origine, tant que l'épaisseur de la couche multimoléculaire ne dépasse pas $1,2 \text{ \AA}^\circ$. Au delà de cette valeur, on observe un changement de pente qui est dû probablement au remplissage de deux catégories de macropores.

Sur le tableau 13 est porté l'ensemble des valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire donnés par Hakins & Jura.

Tableau 13 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.

P/P_0	t (Å°)	V_{ads} (cm ³ /g)	P/P_0	t (Å°)	V_{ads} (cm ³ /g)
0,0498	0,32350456	4,7632	0,542	0,68288522	9,4762
0,0987	0,36682457	5,2514	0,591	0,73015755	10,1316
0,148	0,40245541	5,6738	0,641	0,78480211	10,9114
0,198	0,43558858	6,0836	0,693	0,85080546	11,9327
0,247	0,46706487	6,5042	0,742	0,92474585	13,1556
0,297	0,49926736	6,9286	0,792	1,01695182	14,8512
0,346	0,53166692	7,3737	0,839	1,12653092	17,6273
0,395	0,56554612	7,8473	0,888	1,27851218	20,9172
0,443	0,60078497	8,3333	0,937	1,49900428	24,5455
0,493	0,64037476	8,8663	0,987	1,87761888	32,5988

Nous avons tracé sur la figure 17, la variation de l'épaisseur de la multicouche en fonction des pressions relatives.

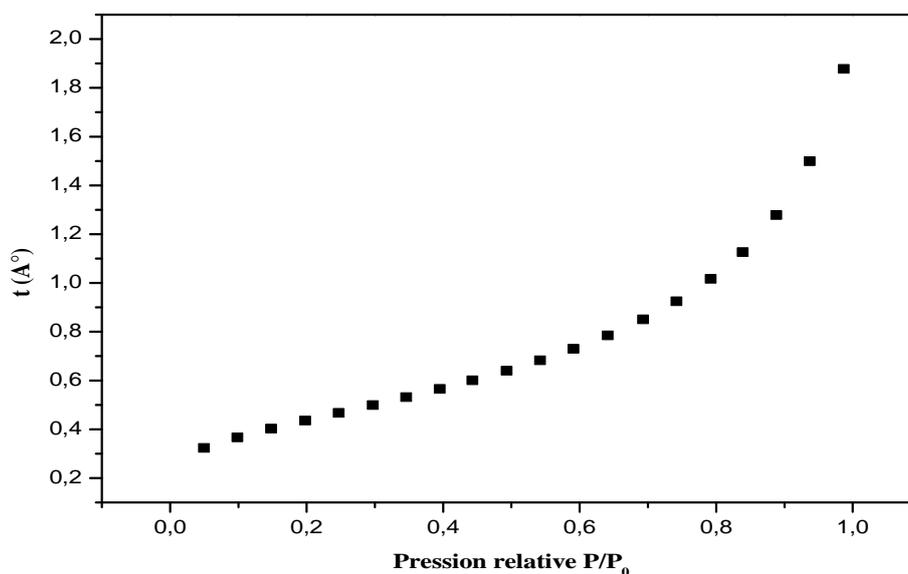


Figure 17 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.

La courbe universelle (t), de De Boer est bien représentée par l'équation de Harkins & Jura, tant que la pression relative ne dépasse pas 0.8.

Pour des pressions relatives d'équilibre supérieures à 0.8, les valeurs expérimentales de De Boer ne sont pas représentées par cette équation, cela peut s'expliquer dans la mesure où il peut apparaître une condensation capillaire entre les grains qui se produit à des pressions relatives d'autant plus faibles que les grains sont plus fins [23].

II.2. Résultats et discussions des tests d'adsorption

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de certains paramètres : Temps de contact, concentration et pH de la solution d'adsorbat, température du milieu réactionnel et la masse de l'adsorbant, sur la quantité de BM ou Pb^{2+} adsorbée.

Nous, nous intéresserons à la cinétique d'adsorption, ainsi qu'à la modélisation des isothermes d'adsorption.

II.2.1. Influence du temps du contact et de la concentration initiale en adsorbat

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact pour les différentes concentrations en adsorbat (BM ou Pb^{2+}) sur l'adsorption comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre ainsi que la concentration optimale en adsorbat. L'étude a été réalisée pour des concentrations de (20, 40, 60 et 80 mg/L), les résultats sont représentés sur les figures 18 et 19.

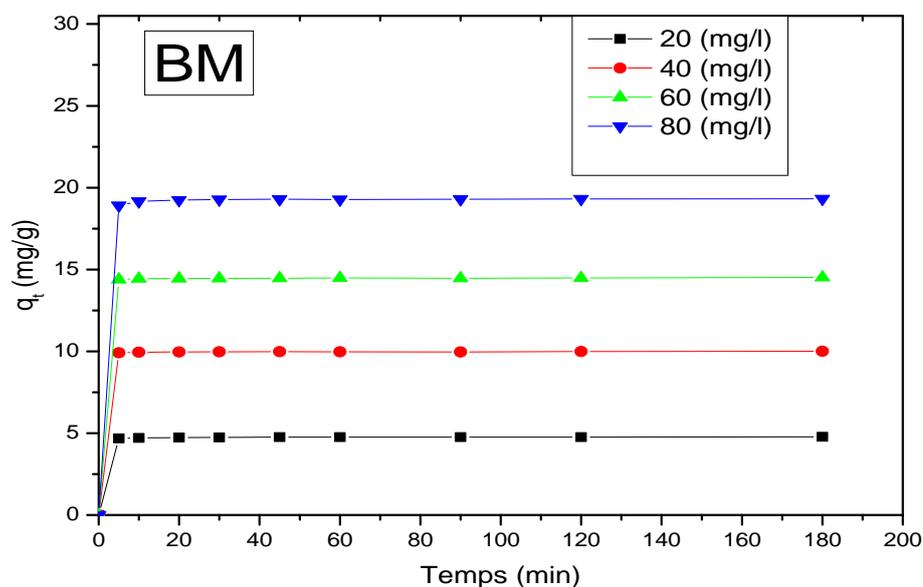


Figure 18: Evolution de la quantité de BM adsorbée par FF (m=0,2g ; V=50 mL ; pH=6 ; $\omega=300$ trs/min ; T=20°C).

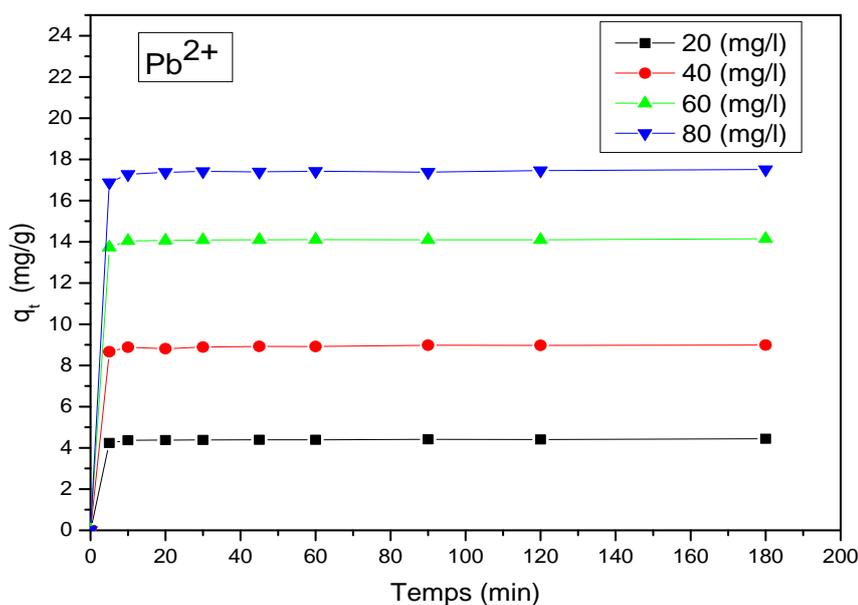


Figure 19: Evolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par FF ($m=0,2g$; $V=50mL$; $pH=5.8$; $=300trs/min$; $T=20^{\circ}C$).

L'analyse des deux courbes montre que la vitesse d'adsorption de BM et de Pb^{2+} par notre adsorbant évolue rapidement pendant les premiers temps de contact « adsorbant-adsorbant » jusqu'à atteindre l'équilibre qui est d'environ de 20 minutes pour BM et Pb^{2+} . Mais afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbant à 180 minutes pour la suite des tests d'adsorption.

La cinétique d'adsorption rapide observée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition des forces de répulsion entre les molécules adsorbées par le phosphate et celles qui se trouvent en solution [81].

II.2.2. Influence de la concentration initiale

Nous donnons respectivement sur les figures 19 et 20, l'effet de la concentration en BM et en Pb^{2+} sur la quantité adsorbée.

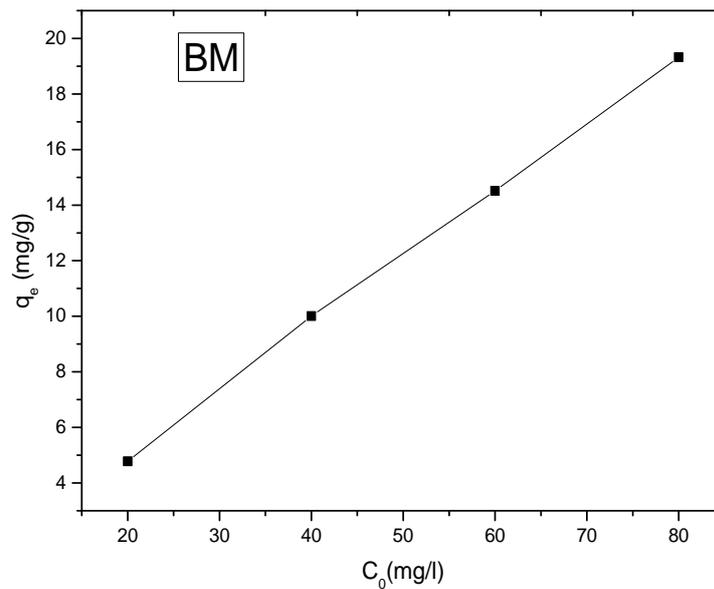


Figure 20: Effet de la concentration initiale en BM sur la quantité adsorbée. (pH=6 ; m=0.2g ; T=20°C ; w =300trs/min ; t=180min)

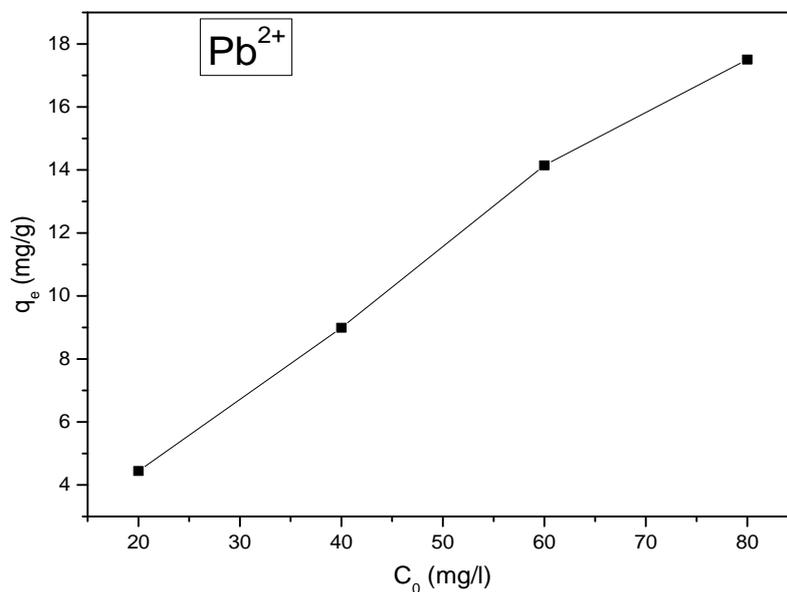


Figure 21 : Effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur la quantité adsorbée. (pH=5.8 ; m=0.2g ; T=20°C ; w =300trs/min ; t=180min)

L'analyse des deux courbes montre que la quantité de BM ou de Pb^{2+} adsorbée augmente avec l'accroissement de leurs concentrations initiales, ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide.

II.2.3. Influence de la concentration en phosphate (R (g/L)) sur le taux d'élimination

Nous représentons respectivement sur les figures 22 et 23, l'évolution du taux d'élimination de BM et de Pb^{2+} , en fonction de la concentration de l'adsorbant.

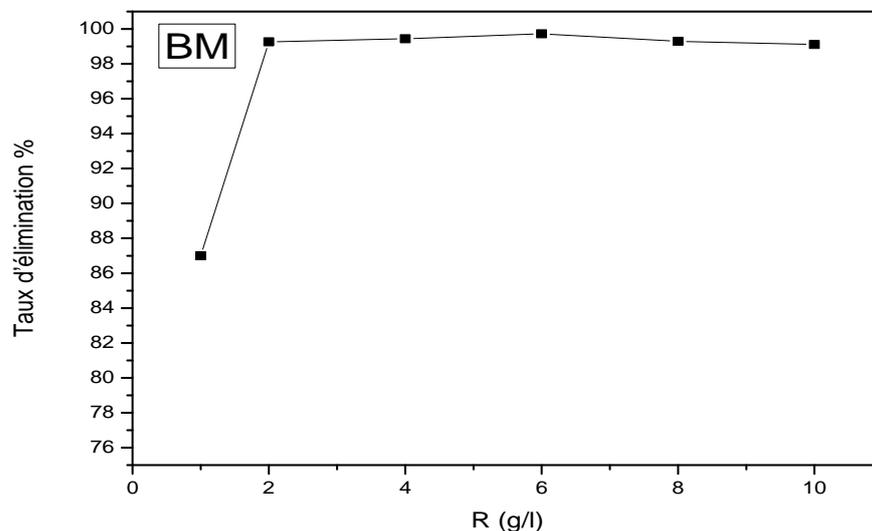


Figure 22: Evolution du taux d'élimination de BM en fonction de la concentration de la suspension de phosphate.

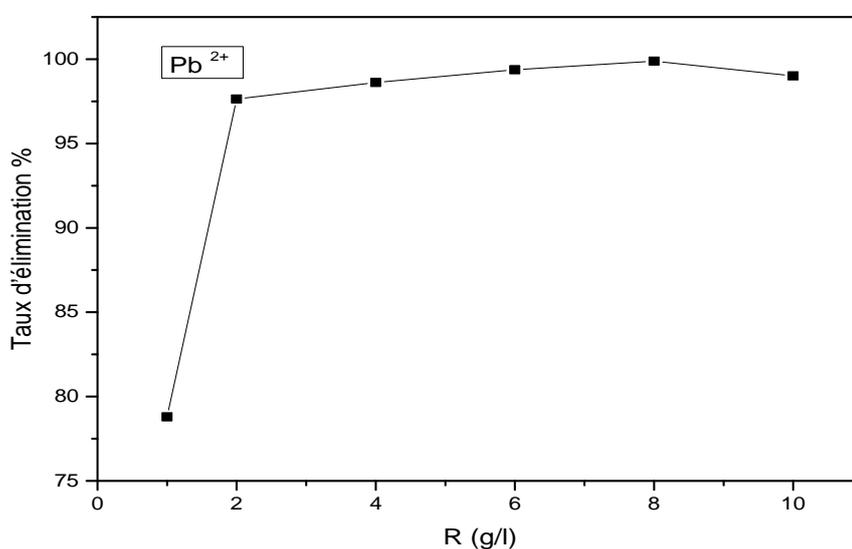


Figure 23 : Evolution du taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la concentration de la suspension de phosphate.

Nous constatons que le taux d'élimination de la solution augmente au fur et à mesure que la masse de phosphate croît. Les pourcentages d'élimination maximum sont de 99.72 % pour

BM et 99.88% pour Pb^{2+} . Ils sont obtenus respectivement pour des concentrations en phosphate de 6g/L et 8g/L, puis ils diminuent.

L'augmentation de taux d'élimination avec l'accroissement de la concentration en phosphate est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs sur l'adsorbant [82]. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse 6g/L pour BM et 8 g/L pour Pb^{2+} , le rendement diminue car l'ajout de phosphate n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

II.2.4. Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de BM et de Pb^{2+} , sur le phosphate a été menée par la mise en contact de 50 mL de solution de BM ou de Pb^{2+} de concentration égale à 80mg/L, avec 0,2 g de phosphate. Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures 24 et 25.

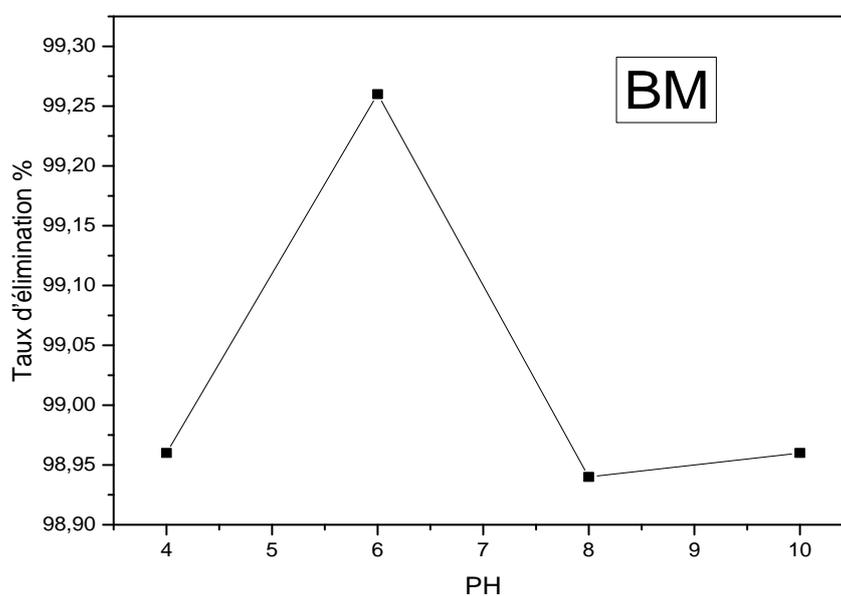


Figure 24: Evolution du taux d'élimination de BM adsorbée en fonction du pH ($t_{eq}=180$ min ; $T=20^{\circ}C$; $\omega=300$ trs/min ; $m=0,2$ g ; $V=50$ mL ; $C_0=80$ mg/L).

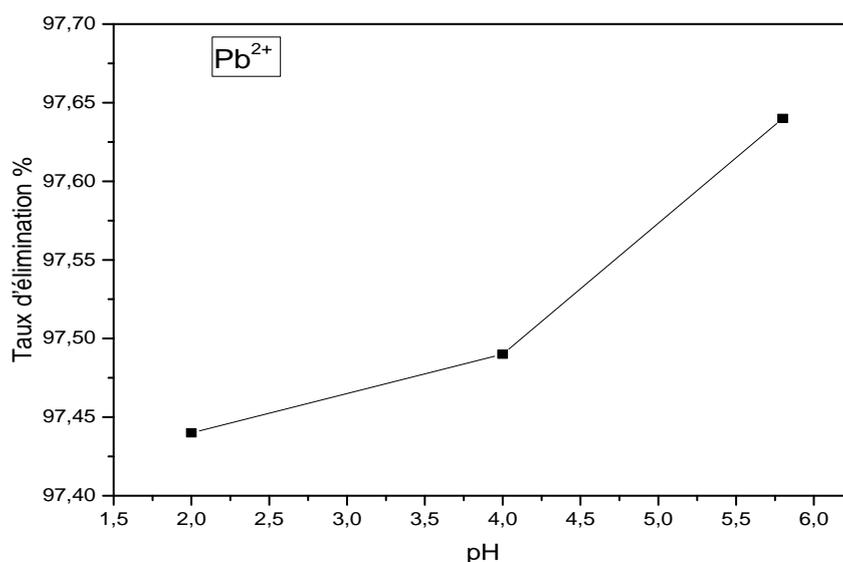


Figure 25: Evolution de la quantité de Pb^{2+} adsorbée en fonction du pH ($t_{eq}=180min$; $T=20^{\circ}C$; $\omega=300tr/min$; $m=0,2g$; $V=50mL$; $C_0=80mg/L$).

L'analyse des figures 24 et 25, montre que la capacité d'adsorption des deux adsorbats utilisés dépend du pH de la solution.

Nous constatons que le taux d'élimination de BM augmente avec l'accroissement du pH de 4 à 6 ensuite il diminue. La quantité maximale (99.76%) est atteinte à pH=6. Les faibles quantités retenues à pH acide ($pH < 6$), sont probablement dues à l'existence d'une adsorption compétitive entre les ions H_3O^+ et les cations de BM sur les sites actifs de l'adsorbant chargés négativement. En l'absence de cette compétition l'adsorption de BM devient meilleure. Par ailleurs, la diminution de la rétention peut être expliquée par l'excès en ions OH^- qui entourent les cations du colorant par attraction électrostatique ce qui les empêche d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant [81].

Nous remarquons que le taux d'élimination de Pb^{2+} augmente avec l'accroissement du pH de 2 à 5.8. La quantité maximale (97.64) est atteinte à $pH = 5.8$. A de faibles valeurs du pH, la concentration en ions H_3O^+ est largement supérieure à celle des ions Pb^{2+} (protonation excessive), ce qui leur permet de rentrer en compétition avec les ions Pb^{2+} pour l'occupation des sites d'adsorption des phosphates. Ceci explique la faible quantité de Pb^{2+} adsorbée. Au-delà du pH optimal, l'augmentation de celui-ci entraîne une augmentation de la concentration en OH^- . Cette augmentation des ions OH^- entraîne la formation d'hydroxydes métalliques, en l'occurrence : $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$, $[Pb_3(OH)_4]^+$, ...etc.

II.2.5. Etude thermodynamique

Le but de cette étude est de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané ou non du processus d'adsorption. Les propriétés thermodynamiques (variation de l'enthalpie(ΔH), la variation de l'énergie libre (ΔG) et la variation de l'entropie (ΔS), pour l'adsorption de BM et de Pb^{2+} par le phosphate, ont été calculées à partir des relations (24, 28)

La constante d'équilibre (K_d) du processus d'adsorption est égale au produit (q_e/C_e). La variation de l'enthalpie échangée (H°) et de l'entropie (S°) pour notre adsorbant sont déterminées à partir de la pente de la droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de ($1/T$), (figures 26 et 27).

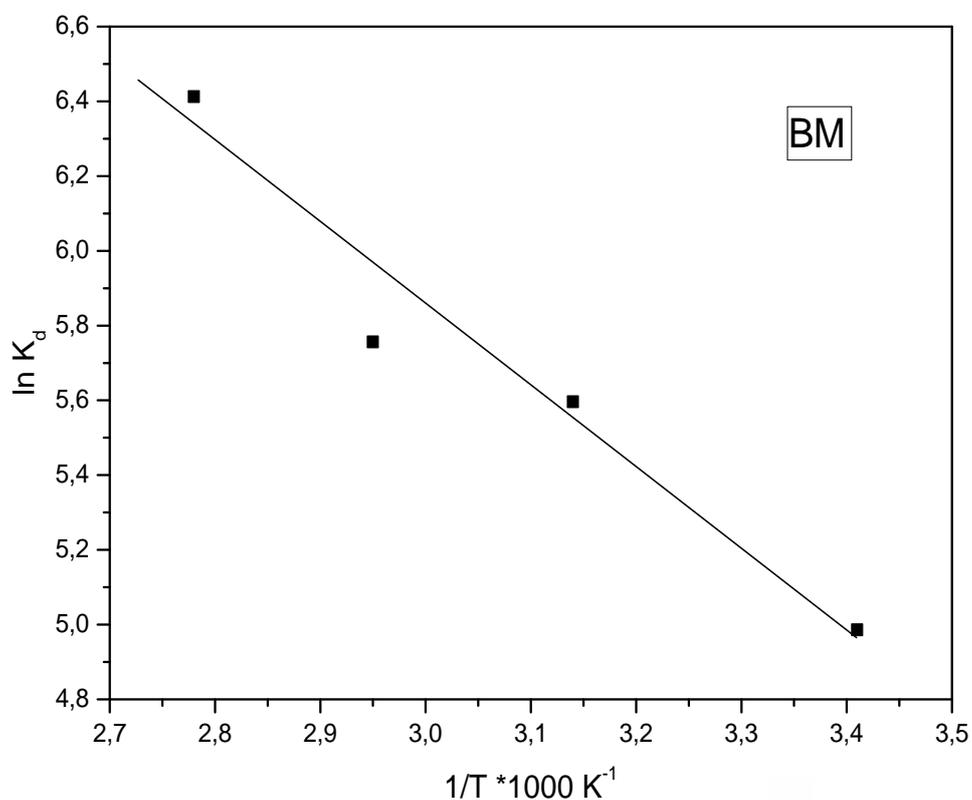


Figure 26: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$

(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; ω =300tr/min ; t=180min ; C_0 =80mg/L).

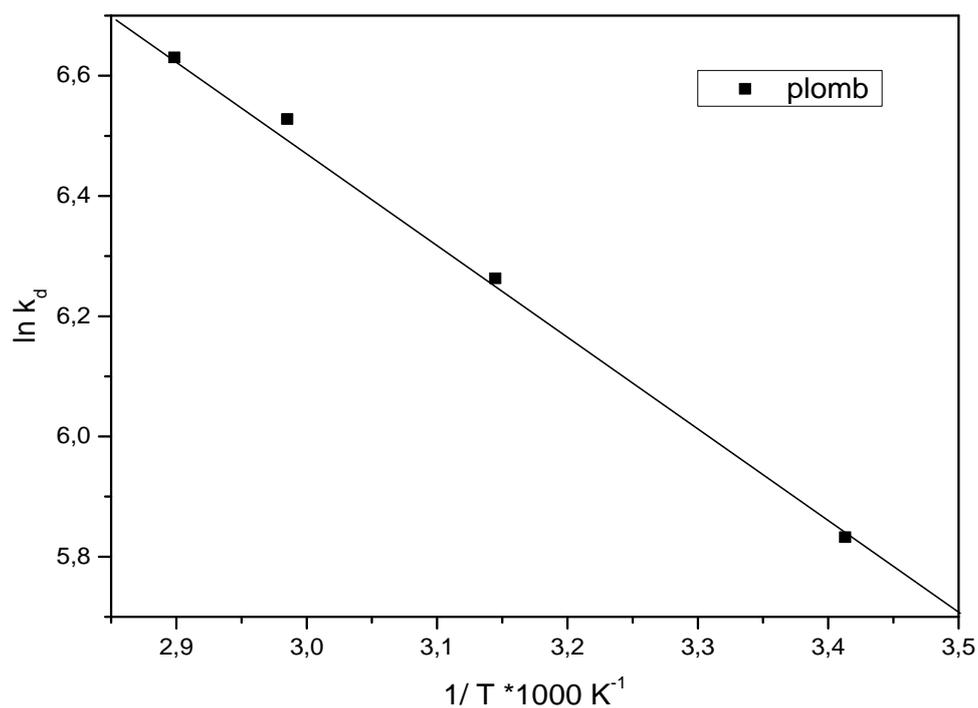


Figure 27: Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$

(pH=5.8 ; m=0,2g ; V=50mL ; ω =300trs/min ; t=180min ; C₀=80mg/L).

Les paramètres thermodynamiques sont représentés dans les tableaux 14 et 15.

Tableau 14: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

Adsorbat	T(K)	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (kJ/K)	ΔG^0 (kJ/mol)
BM	293	17.592	0.101	-3.913
	318			-4.552
	338			-4.918
	359			-5.546
Plomb	293	13.07	0.093	-14,179
	318			-16,504
	335			-18,085
	345			-19,015

Nous constatons dans le tableau 14, que le signe de (H^0) obtenu dans l'intervalle de température examiné est positif, ce qui signifie que l'adsorption est endothermique.

Les valeurs de H^0 (17.592 kJ/mol) pour BM et 13.05 kJ/mol pour Pb^{2+} sont inférieures à 50 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. Les valeurs positives de S^0 signifient l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre (G^0) pour les différentes températures étudiées confirment la nature spontanée du processus d'adsorption.

II.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Pour l'analyse de nos résultats nous avons utilisé les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich. L'application des quatre modèles choisis a conduit aux résultats présentés sur la figure 28.

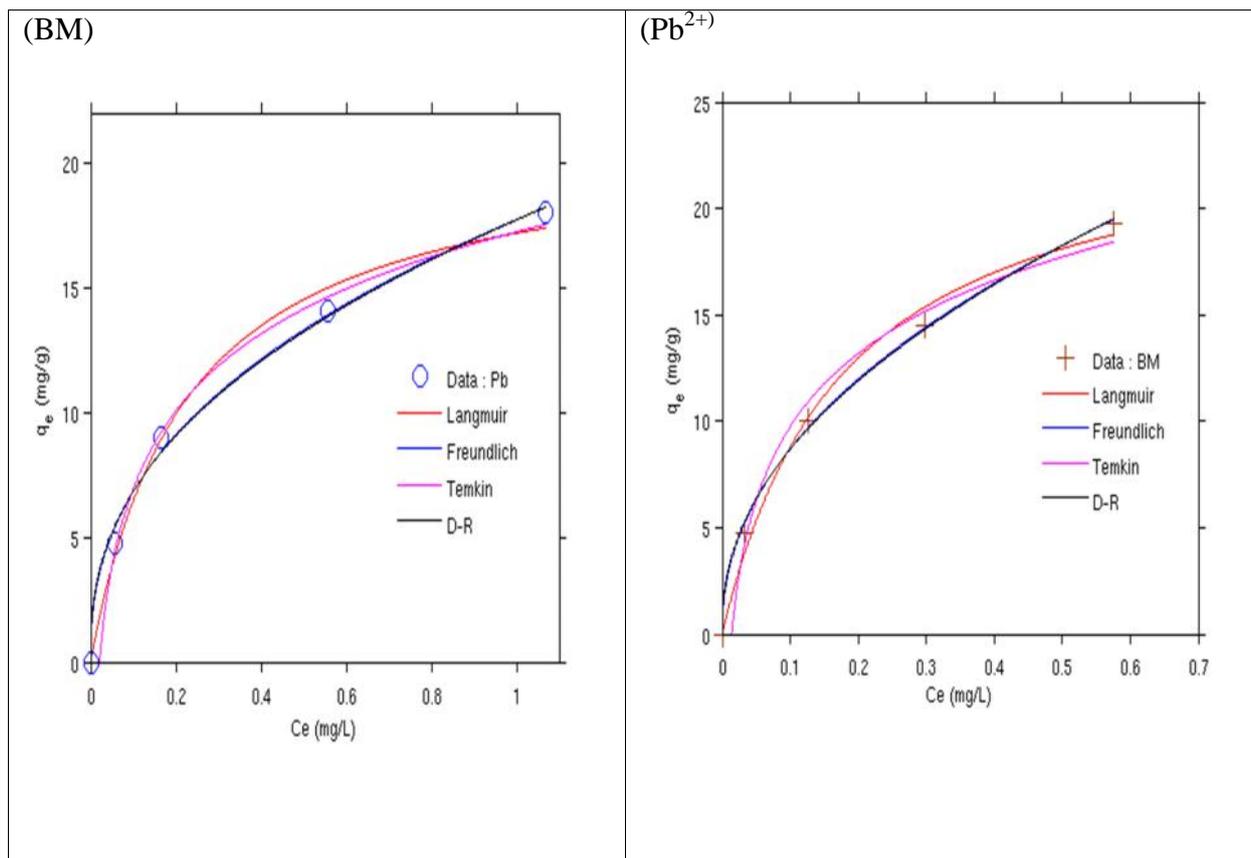


Figure 28 : Modélisation des résultats expérimentaux

par les différents modèles ($m = 0,2$ g, $T = 20^{\circ}C$, $\omega = 300$ trs/min).

Les constantes des modèles ainsi que les RMSE sont rassemblées dans le tableau 15.

Tableau 15 : Valeurs des paramètres pour chaque modèle.

Modèle	Paramètre	Bleu de méthylène	Plomb	
Langmuir	q_m (mg/g)	24.65	22.34	
	K_L	5.53	2.92	
	R_L (mg/l)	20	0.0089	0.0168
		40	0.0045	0.0084
		60	0.0030	0.0056
		80	0.0022	0.0042
RMSE	2.430	2.015		
Freundlich	K_F	25.12	16.816	
	n	2.16	2.12	
	$1/n$	0.462	0.471	
	RMSE	1.940	1.801	
Temkin	A	4.96	4.401	
	B	70.92	38.77	
	RMSE	4.930	4.804	
Dubinin-Radushkevich	q_s	21.560	20.34	
	B_1	15.090	15.01	
	n	0.3	0.3	
	RMSE	2.014	1.812	

Les valeurs de R_L varient de 0.0089 à 0.0022 pour le bleu de méthylène et de 0.0168 à 0.0042 pour le plomb, ce qui signifie que l'adsorption de BM ou Pb^{2+} sur notre adsorbant est favorable. Les valeurs de RMSE aussi bien pour le bleu de méthylène que pour le plomb sont plus faibles dans le cas du modèle de Freundlich que pour les autres modèles. Nous pouvons conclure que l'adsorption de BM ou Pb^{2+} par notre adsorbant obéit au modèle de Freundlich. Par ailleurs la valeur de q_m dans le cas de BM (24,65 mg/g) est légèrement supérieure à celle de Pb^{2+} (22,34 mg/g).

D'après les résultats du tableau 15, les valeurs du paramètre $1/n$ sont inférieures à 1, les isothermes sont alors de type L.

II.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre de l'adsorbat et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption : les modèles cinétiques de premier et de second ordre.

II.2.5.1. Modèle cinétique de premier ordre

Nous donnons dans le tableau 8, les valeurs des paramètres de la cinétique de premier ordre.

Tableau 16 : Valeurs des paramètres de la cinétique de premier ordre.

Adsorbat	Concentration (mg/L)	K_1 (min^{-1})	q_{exp} (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	RMSE
BM	20	1.748	4.7775	4.8187	0.149
	40	1.9843	10.009	10.3585	0.245
	60	2.0581	14.5155	14.5079	0.4019
	80	2.1513	19.3204	19.9018	0.318
Pb^{2+}	20	1.5071	4.9890	4.379	0.150
	40	2.2801	8.9890	9.2812	0.405
	60	3.3901	14.1454	13.961	0.276
	80	3.581	17.5045	18.5018	0.297

Les résultats consignés dans le tableau 16, montrent que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale de BM ou de Pb^{2+} .

D'autre part, si on se base sur les valeurs de RMSE, nous pouvons dire que la cinétique d'adsorption du colorant, métal sur les rejets de phosphate naturel obéit au modèle cinétique de premier ordre, en effet les valeurs de q_{exp} et q_{cal} sont proches.

II.2.5.2. Modèle cinétique de second ordre

Les valeurs des paramètres de la cinétique de second, ordre sont données dans le tableau 17

Tableau 17: Valeurs des paramètres de la cinétique de second ordre.

	Concentration (mg/L)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹).	q_{exp} (mg/g)	q_{cal} (mg/g)	RMSE
BM	20	0.8451	4.7775	4.7669	0.101
	40	0.8124	10.009	10.0714	0.115
	60	0.9839	14.5155	14.1721	0.213
	80	4.0940	19.3204	19.0051	0.113
Pb ²⁺	20	0.5737	4.9890	4.3974	0.102
	40	0.5568	8.9890	9.1861	0.320
	60	1.2068	14.1454	14.0468	0.112
	80	0.7241	17.5045	17.3261	0.206

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en BM et Pb²⁺.

Les valeurs de RMSE obtenues selon le modèle cinétique de second ordre sont inférieures à celles obtenues avec le modèle cinétique de premier ordre, donc l'adsorption obéit plus au modèle cinétique de second ordre qu'au modèle cinétique de premier ordre.

Conclusion

Conclusion générale

Notre étude a porté sur l'élimination du bleu de méthylène et du plomb par des rejets de phosphates de Djebel-Onk de granulométrie inférieure à 100 μ m, fraction fine (FF). L'objectif visé à travers ce travail est la valorisation des matériaux minéraux locaux, à faible concentration en éléments utiles pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants et d'autre part, évaluer l'efficacité de rétention de deux polluants (bleu de méthylène et plomb en solution), par notre adsorbant.

L'ensemble des résultats obtenus nous a conduits aux conclusions suivantes :

- Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique (DRX), la présence de la dolomite ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$), comme minéral principal et du carbonate fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$), de la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), du carbonate hydroxyl-apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), du quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO_3) comme minéraux secondaires. Les raies caractéristiques des éléments phosphatés ne sont pas très intenses en revanche les raies de la phase dolomitique sont intenses.
- L'analyse par spectrométrie Infrarouge, effectuée sur les rejets de phosphates naturels (FF), a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite. Les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des carbonates apatitiques ne sont pas très intenses ce qui amène à déduire que la fraction fine n'est pas riche en phosphates.
- La forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre échantillon s'apparente au type II de la classification de l'I.U.P.A.C en raison de l'absence de palier de saturation aux grandes pressions relatives qui caractérise la forme des isothermes de type IV. La boucle d'hystérésis observée est de type H_3 . Elle est rencontrée dans les isothermes de types II, caractéristiques de solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Ce sont les caractéristiques d'un solide mésoporeux. Le Volume poreux total et la surface spécifique sont respectivement égaux à 0.005042 cm^3/g et 25.92 m^2/g . La valeur du volume poreux (0.005042 cm^3/g) montre que le phosphate naturel utilisé possède une faible porosité.

- La quantité de BM et Pb^{2+} adsorbée par le phosphate (FF), croit avec l'augmentation de la concentration initiale en BM et en Pb^{2+}
- L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption, situé à 20 minutes pour les deux adsorbats.
- L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption de BM et de Pb^{2+} par l'adsorbant a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal en BM et en Pb^{2+} respectivement égaux à (99.72%) et (99.88%) sont :
 - Concentration initiale en BM et en Pb^{2+} : 80mg/L ;
 - Concentration de la suspension en phosphate : 6g/L pour BM et 8 g/L pour Pb^{2+} ;
 - Température du milieu réactionnel: 359 K pour BM et 345 K pour Pb^{2+} .
- Les valeurs de RMSE aussi bien pour le bleu de méthylène que pour le plomb sont plus faibles dans le cas du modèle de Freundlich que pour les autres modèles. Nous pouvons conclure que l'adsorption de BM ou Pb^{2+} par notre adsorbant obéit au modèle de Freundlich. Par ailleurs la valeur de q_m dans le cas de BM (24,65 mg/g) est légèrement supérieure à celle de Pb^{2+} (22,34 mg/g).
- Les valeurs de RMSE obtenues selon le modèle cinétique de second ordre sont inférieures à celles obtenues avec le modèle cinétique de premier ordre, donc l'adsorption obéit plus au modèle cinétique de second ordre qu'au modèle cinétique de premier ordre.

En guise de perspective, il serait intéressant de poursuivre ce travail en essayant d'étudier l'influence d'un traitement thermique ou chimique de notre adsorbant, sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène ou du plomb ou d'autres polluants aussi bien organiques qu'inorganiques.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] : N.Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de Doctorat, l'université Ibn Zohr (2008).

[2] J.Reungnoat « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriel ». thèse de doctorat. Université de Toulouse (2007)

[3] : S. Hammami, « Etude de dégradation des colorants textiles, par le procédé d'oxydation avancée, Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de Doctorat, l'université Paris-est et Tunis El Manar (2008)

[4] : P.C. Faria, J. J. M. Orfao, M. F. R. Pereira, « Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries », Water Research 38, 2043-2052, (2004).

[5] : F.P. Van der Zee. S. Villaverde, « Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-a short review of bioreactor studies », Water Research 39, 1425 (2005).

[6] : G. Crini, «Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal : a review », Bioresource Technology, 97, 1061-1085, (2006).

[7]: N.Hamouda, I.Zouari, A.Gannouni, A.Bellagi, « elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé », journal de la Société Chimique de Tunisie, (2007).

[8]: F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, «Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling, Chem. Eng. Sci. 58 4709–4717, (2003).

[9]:M.A. Farajzadeh, A.B. Monji, «Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, Sep. Purif. Technol. 38 197–207 (2004).

[10]:T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, «Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, Chem. Eng. J. 148 68–79 (2009).

[11]: S, Kennouche, « Adsorption des acides aminés par les phosphates de calcium carbonatés de KAYSER, H. Wied, Ann 14, 451. (1881).s gisements de Djebel Onk », Mémoire de Magister, Université de Tizi-ouazou ; (2008).

[12]: M.A. Ronaldo, Roque-Malherbe ; « adsorption and diffusion in nanoporous materials » ; Edition CRC Press ; Taylor et Francis Group ; (2007).

[13]: Technique d'ingénieur. *Opération unitaire JB 2, J 2730, (2008).*

[14] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 385-427, (1980)

[15] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985)

[16]Chitour C E, volume II Ed OPU, Alger(1992)

[17]:W.J. Weber, B.M. Vanvliet; In « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase», Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res; 23 267-273, (1989).

[18] F. Boudrahem « Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé (R.A.F) » mémoire de magister .université de Béjaia (2007)

[19] R Mohit. Sunkersett, Ian. M. Grimsey, Stephen W. Doughty, John C. Osborn, Peter York, Raymond C. Rowe. The changes in surface energetics with relative humidity of carbamazepine and paracetamol as measured by inverse gas chromatography.*European Journal of Pharmaceutical Sciences,13219-225. (2001)*

[20]F Boudrahem , Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé, thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie. (2006).

[21] M SLASLI ., Modélisation de l'adsorption par les charbons actifs microporeux : Approche théorique et expérimentale. *Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, Suisse, (2002).*

[22] S Laurantelle, Utilisation des fibres de charbons activés comme catalyseur de O- et N-glycosylation, application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléoside. *Thèse de doctorat, université de Limoge, France, (2004).*

- [23] F Rouquerol et coll, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'Ingénieur, P1050*.
- [24]:F. Rouesac, A. Rouesac ; «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes » ; Edition Dunod ; Paris ; (2000).
- [25]:C. H. Giles, D. Smith; « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical »; journal of Colloid and Interface Science 47,755-765,(1974)
- [26] Y. S. Al - DEGS et al, «Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies», Water Research,vol 40, pp 2645-2658, (2006).
- [27] C Chitour , Physico-chimie des surfaces, 2ème édition augmentée, OPU, (2004).
- [28] Alok Mittal, Dipika Kaur, Jyoti Mittal. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 163 568-577,(2009)
- [29] Y. Onal, «Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot», Journal of Hazardous Materials B1371719-1729 (2006).
- [30]: F.A.Batzias et D.K.Sidiras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems», bioresource technology 98(2007)1208-1217. prepared from waste apricot, Journal of Hazardous Materials B137 1719-1729 (2006).
- [31] A.TALIDI, « Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de Doctorat, l'université Mohammed V Agdal Rabat, Maroc, (2006).
- [32] Bliefert C., Perraud R., Chimie de l'environnement. *De Boeck, France, (2001)*.
- [33] M^{me} Malek Née Benabdeslam N. Influence de la matière organique du noir de Djebel-Onk (Tebessa-Algérie) sur le procédé de traitement. *Thèse de Doctorat. Université A.Mira-Bejaia, (2007)*.
- [34] N Bezzi . Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled El Hadba Djebel-Onk (Tebessa). *Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas–Setif,(2005)*.
- [35] FERPHOS. Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel-Onk(Algérie). *Rapport d'expertise géologique. (1993)*.
- [36] Benabdeslam Nouara. Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel-Onk (TEBESSA) sur le procédé de traitement. *Mémoire de Magister. Université A.Mira- Bejaia, (2001)*.

- [37] H. Mezghache, A. Toubal and T. Bouima. Typology of Phosphate Ores in Deposits of the Djebel Onk Mining Basin (Eastern Algeria). *Phosphorus Research Bulletin* 15 5-20.(2004)
- [38] L.EL Hammari . Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption. *Thèse de Doctorat. Université Mohammed VAGDAL de Rabat, (2007).*
- [39] A.-Z.M. Abouzeid, A.T. Negm, D.A. Elgillani. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics. *International Journal of Mineral Processing*, 90 81-89.(2009)
- [40]:A.Aklil,M.Mouflih,S.Sebti,« Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent» ,journal of Hazardous Materials, A112,183-190,(2004)
- [41]:H.Leila,B.Samia,«Adsorption d'un colorant organique sur les phosphates naturels issus de la region de Djebel Onk »,Memoire de Maser,BEJAIA(2011)
- [42]:F.Malash,M.IEL-Khaiary, «Methylenblue adsorption by the waste of Abu –Tartour phosphate rock »,journal of colloid and Interface Science.384,537-545(2010)
- [43]:Archive de documents de la FAO, «Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe »,department du développement durable(2008)
- [44] : G.BONEL, « Contribution à l'étude de la carbonation des apatites », Ann, Chim., 7, p.65 à 88.239, (1972)
- [45] : R.A YOUNG, « Some aspects of crystal structural modelling of biological apatites, in physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêts biologique », C.N.R.S. Paris, p. 21 – 40, (1975).
- [46]: J.R.LEHR, G.H. Mc CLELLAN, J.P.SMITH, A.W.FRASIER, «Caractérisation of apatites in commercial phosphate rocks. In Colloque International sur les phosphates minéraux solides. », Toulouse, 16-20, 1967, 2, p. 29-44, (1967).
- [47]: R.A.GULBRANDSEN, « Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation», Geoch. Cosmochim. Acta 30, 769 p à 778, (1966).
- [48] : G.H.Mc CLELLAN, J.R.LEHR, « Cristal chemical investigation of natural apatites »,Amer. Min. 54, (1969).

- [49] MahmoodIram, Chen Guo, Yueping Guan, Ahmad Ishfaq, Huizhou Liu. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe_3O_4 hollow nanospheres. *Journal of Hazardous Materials*, 181 Pages 1039-1050 (2010)
- [50] Yuzhu Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, 79 251-262. (2001)
- [51] Velmurugan .P ,Rathinakumar.V , Dhinakaran.G. Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent. *International journal of environmental sciences* ,1 1492- 1503. (2011)
- [52] Elodie Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. *Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).*
- [53] M. Iqbal. Textile dyes. *Ministry of Science & Technology (Applied Chemistry) (2008).*
- [54] L. Howard. Needles, Textile fibers, dyes, finishes, and processes. *Noyes publication. USA, New Jersey (1986)*
- [55] Iarc (International Agency for research on cancer)., Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. 29, *Lyon, France, (1982).*
- [56] :J. Belegald ; « Les colorants industriels » ; Encyclopédie «médico-chirurgicale pathologie du travail,intoxication maladies par agents physiques» ;Editions technique ;a paris ;60-82 ;(1987)
- [57] : Groupe scientifique sur l'eau, « plomb » institut national de santé publique du Québec juillet (2003).
- [58] : M.I.D.I. Benedetto, « dossier SAM, les métaux lourds », Ecole Nationale Supérieurs des Mines de Sains Etienne (1997).
- [59]: M.Yunus pamukoglu, F.Kargi, « Rémoval of copper (II) ions from aqueous médium by biosorption into powdered waste sludge », *process Biochemistry* 1048 1047-1054 (2006).
- [60]: A.Namane et Al, « determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl_2 and H_3PO_4 », *Journal of Hazardous Materials B* 119 189-194 (2005).
- [61] : P.Duverneuil, B .Fenouillet, C.Chaffot, « récupérations des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », Lavoisier TEC&DOC, (1997).

[62] : J.Bourgois, B.Debray et V.Laforest, « traitements chimiques et physico-chimiques des déchets », technique d'ingénieur N°2070, (2005).

[63] : N.Choudar, S.Salmi, « Elimination des ions du cuivre par adsorption sur le grignon d'olive modifié avec l'acide phosphorique », mémoire d'ingénieur, université Bejaia, (2009).

[64]: J. A.Marinsky, Y.Marcus, « Ions exchange and solvent extraction », Ed Marcel dekkers, New York, (1997).

[65] Direction de la surveillance et de la prévention des risques, Plomb et cadmium. Centre anti poison et l'institut national d'hygiène du Maroc,(2005).

[66] : I. Martinelli, « Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire », thèse doctorat, institut national des sciences appliqué de Lyon, (1999)

[67] : S. R .Shukia, R.S Pai, « comparaison of Pb (II) aptake by coir and dye located coir fibers in a fifixed column », journal of hazardous materials B125 147-153,(2005)

[68] : M. Machida et al,«kenitics of adsorption and desoption of Pb (II) in adueous solutions on activated carbon by two-site adsorption model»

[69] :A. Pichard, «plomb et ses dérivés», technique d'ingénieur M 2264, (1986).

[70] : G. Chanssiu, G. Hilly, «Métallurgie, élaboration des métaux », 2^{ème} édition, Dunod, BORDAS Paris(1974).

[71] : R. Stobel, « plomb atmosphérique urbain et industriel » ADAME, 1996

[72] : R. Garnier, « toxicité du plomb et ses dérivés », EMC-toxicologie pathologie 2 (2005) 67-88,(2005)

[73] : Copyright, lench «Traitement de l'eau et de l'air »,1998-2005.

[74] : K. Moustaid et al, « Evaluation comparés de la toxicité de moules de deux sites du littoral atlantique marocain sur des souris » C.R. Biologies 328 281-289. (2005)

[75] : Hirshorn, « stop plomb », 16 49-53.(1989)

- [76] : Presses Universitaires de France – Comté, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires bio-adsorptions et oxydation chimiques », (2007).
- [77] J. Charpin, B. Rasneur. Mesure des surfaces spécifiques. *Techniques de l'Ingénieur P1045*,(1982).
- [78] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface area and pore texture of Catalysts. *Catalysis Today 41* 207-219. (1998)
- [79]: S.KORICHI, A.ELIAS, A.MEFTI, « characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation », *Applied Clay Science* 42,432-438, (2009).
- [80]: L.Lain, L.Guo, C.Guo, « adsorption of congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », *journal of Hazardous Materials* 161, p. 126-131, (2009).
- [81] : E.Eren, « Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey », *journal of Hazardous Material* 162, 1355-1363, (2009)
- [82] : Z.Boubreka, A. Khenifi, N. Bettahar, Z. Derriche, « Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide » *Chemical Engineering Journal* 136,295,(2008)

Résumé

Notre étude, nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres (Température du milieu réactionnel, concentration de l'adsorbant, temps de contact entre l'adsorbant (bleu de méthylène (BM) ou plomb (Pb^{2+}) et l'adsorbant (rejets de phosphate de granulométrie inférieure à 100 μm , la masse de l'adsorbant), sur la capacité d'adsorption de ces polluants. Nous avons constaté que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal en BM et en ion Pb^{2+} respectivement égaux à (99.72%) et (99.88%) sont :

- Concentration initiale en BM et en ion Pb^{2+} : 80mg/L ; Concentration de la suspension en phosphate : 6g/L pour BM et 8g/L pour Pb^{2+} ; Température du milieu réactionnel : 359K pour BM et 345K pour Pb^{2+}

➤ L'augmentation de la quantité de BM et de Pb^{2+} adsorbée avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique. L'étude thermodynamique a montré que : L'adsorption est de nature physique ($H^\circ < 50 kJ/mol$). Les valeurs négatives de l'enthalpie libre confirment la nature spontanée du processus d'adsorption.

➤ L'étude cinétique a montré que l'adsorption est régie par le modèle cinétique de second ordre.

➤ Après le calcul des différents paramètres des modèles mathématiques (Langmuir Freundlich, Temkin et Dubinin- Radushkevich) appliqués aux isothermes d'adsorption de BM et du Pb^{2+} sur le phosphate (FF), on a constaté que l'adsorption obéit plus au modèle de Freundlich que les autres modèles pour les deux adsorbats.

Mots clés : Adsorption, bleu de méthylène, plomb, phosphate naturel.