



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

### Mémoire de Master

Présenté par :

BENMAKHLOUF TAYEB

BOUCHE MOUHOUB

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

*Spécialité : Analyses Chimiques*

**Thème :**

Elimination d'un colorant textile basique  
(Rouge azucryl) par des rejets de  
phosphates de Djebel-Onk  
(Tébessa, Algérie)

**Soutenu le : 29 Juin 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*

*En préambule à ce mémoire, nous souhaitons adresser nos vifs remerciements accompagnés de toutes nos gratitude et de notre profond respect à notre promotrice Mme Benkhodja Zahra, pour avoir accepté de diriger notre travail, pour son entière disponibilité et ses conseils et orientations qui nous ont été fructueux.*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger notre travail.*

*Un grand merci est destiné à A.Ghani pour son aide, ses conseils et ses encouragements.*

*Enfin, nous ne saurions passer sous silence, les nombreux ami(e)s qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de nos profondes reconnaissances.*

*Merci à tous.*

## *Dédicace*

*C'est accompagné d'un vent de tendresse et d'affection que j'adresse  
milles merci aux deux êtres qui me sont les plus chers à*

*« Mes parents ».*

*Merci à vous de m'avoir laissé la liberté de choisir, d'avoir toujours  
répondu « présent » quand j'avais besoin de quoique ce soit. Et sachez  
qu'aucune dédicace et aucun mot ne pourront exprimer la profondeur  
de mes sentiments pour vous ;*

*Mes remerciements les plus chaleureux se dirigent à présent vers mon  
autre moitié et mon soutien, ma fiancé Sarah mon Frère Hakim et sa  
femme Nassima, mes sœurs Wahiba, Hassiba et leurs petits-enfants*

*Rayane, Ayman et le nouveau née Bilal ;*

*À tous les membres de ma famille;*

*À mon collègue et à tous mes amis (es), pour leur soutien amical et  
moral, qu'ils soient assurés de ma profonde amitié et ma sympathie ;*

*Et enfin à toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.*

*Tayeb*

## Dédicace :

---

*Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...*

*Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude,*

*L'amour, le respect, la reconnaissance...*

*Aussi, c'est tout simplement que :*

- *Je remercie dieu tout puissant de m'avoir donné la force de résister et d'arriver au terme de ce travail.*
- *Je dédie ce modeste travail :*

*A mes très très chers parents : qui étaient toujours là pour moi et qui tous les chemins vers la réussite et qui ont cru en moi, Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance.*

*A mes sœurs yassmina djawida et sissa avec les quelle j'ai partagé de bons moments et a mes chères nièces et neveux,*

*A mon très cher frère yacine qui a été toujours à mes coté ainsi que sa femme hakima.*

*A chère femme fatma-zohra pour sa patience, sa compréhension, sa gentillesse et son soutien.*

*A mes amis*

*Et à toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail à tous ceux que j'ai oublié de citer.*

*A tout la promotion de chimie 2014 /2015*

*Enfin Je vous souhaite à tous une vie pleine de bonheur et de Succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.*

*Signature* Bouiche mouhoub

## Listes des figures

Figure 1: Représentation du phénomène d'adsorption.....	4
Figure 2: Diagramme représentant l'adsorption physique et chimique.....	6
Figure 3: Diffusion d'un soluté au cours du processus d'adsorption .....	7
Figure 4: Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al .....	10
Figure 5: Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C .....	11
Figure 6: Modèle d'adsorption en monocouche.....	13
Figure 7: Formule développée du rouge acide (AcidRed 27).....	31
Figure 8: Formule développé du rouge janus et l'orangé II.....	31
Figure 9 : Comportement des colorants direct en présence des fibres .....	32
Figure 10: Formule développée de l'alizarine .....	32
Figure 11: comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	33
Figure 12: Formule développée de Basic Green 4 .....	33
Figure 13: Formule développée Le gris Irgalane BL .....	34
Figure 14: Formule développée l'Indigo.....	35
Figure 15: Formule développée 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone .....	36
Figure 16: Formule développée rouge permanent R.....	37
Figure 17: la fixation du colorant réactif sur du coton .....	38
Figure 18: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau .....	41
Figure 19: Formule développée du rouge azucryl GRL 200% .....	44
Figure 20: Spectre visible du rouge azucryl.....	45
Figure 21 : Courbes d'étalonnage du rouge azucryl à différents pH.....	46
Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental. ....	47

Figure 23 : Diffractogramme des rayons X .....	48
Figure 24 : Spectre IR de l'adsorbant .....	49
Figure 25 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant .....	52
Figure 26 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote .....	53
Figure 27 : Diagramme de t-plot .....	55
Figure 28 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.....	56
Figure 29: Evolution de la quantité du RA adsorbée en fonction du temps de contact .....	57
Figure 30 : Influence de la concentration initiale en adsorbat sur la quantité fixée à l'équilibre.....	58
Figure 31 : Evolution de la quantité du RA adsorbé en fonction de la concentration de la suspension de phosphate(R (g/L).....	59
Figure 32 : Evolution de la quantité de RA adsorbée en fonction du pH .....	60
Figure 33 : Influence de température sur l'adsorption du colorant RA .....	61
Figure 34 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ .....	62
Figure 35 : Modélisation des résultats expérimentaux par les différents modèles.....	63
Figure 36 : Représentation du modèle cinétique de 'premier ordre' .....	66
Figure 37 : Représentation du modèle cinétique de 'second ordre' .....	66

## **Liste des tableaux**

Tableau 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	6
Tableau 2 : différentes minéralogie des phosphates. ....	25
Tableau 3 : Différents phosphates de calcium .....	25
Tableau 4: principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....	30
Tableau 5: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres textiles. ...	38
Tableau 6 : Techniques de dépollution des eaux chargées en colorants. ....	41
Tableau 7 : Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl.....	44
Tableau 8 : Composition minéralogique .....	48
Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR .....	50
Tableau 10 : Résultats du modèle BET .....	53
Tableau 11 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant .....	54
Tableau 12 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura .....	56
Tableau 13: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié. ....	62
Tableau 14: Valeurs des constantes des modèles d'isothermes d'adsorption .....	64
Tableau 15: Paramètres de la cinétique de premier ordre .....	65
Tableau 16 : Paramètres de la cinétique de second ordre .....	65

## Liste des abréviations

### Symboles latins

A	Absorbance.
C	Concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L).
C <sub>0</sub>	Concentration initial du colorant (mg/L).
C <sub>e</sub>	Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L).
C <sub>t</sub>	Concentration du colorant à l'instant t (mg/g).
K <sub>1</sub>	Constante de vitesse du modèle de 1 <sup>er</sup> ordre (min <sup>-1</sup> ).
K <sub>2</sub>	Constante de vitesse du modèle de 2 <sup>ème</sup> ordre (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ).
K <sub>D</sub>	Coefficient de diffusion interne (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> ).
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich (mg <sup>1-(1/n)</sup> l <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> ).
K <sub>f</sub>	Coefficient de distribution externe (cm. s <sup>-1</sup> )
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir (L/g).
K <sub>T</sub>	Constante de Temkin.
l	Longueur de la cuve ou cellule en (cm).
m	Masse d'adsorbant (g).
M	Masse molaire (g/mol).
n <sub>f</sub>	Coefficient de Freundlich.
q <sub>e</sub>	Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g).
q <sub>max</sub>	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).
q <sub>t</sub>	Quantité du colorant adsorbée à l'instant t (mg/g).
R	Constante des gaz parfaits (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ).
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation.
R <sub>L</sub>	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre de Langmuir.
S <sub>BET</sub>	Surface spécifique BET.
t	Temps (min).
T	Température (C° ou K).
V	Volume de la solution (L).



### Symboles grecs

- $\Delta H^\circ$  Variation d'enthalpie standard (J. mol<sup>-1</sup>).  
 $\Delta G^\circ$  Variation de l'enthalpie libre standard (J. mol<sup>-1</sup>).  
 $\Delta S^\circ$  Variation d'entropie standard (J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).  
 $\varepsilon$  Coefficient d'absorption (L/mol.cm).  
 $\theta$  Angle d'incidence des rayons X.  
 $\lambda_{\max}$  Longueur d'onde maximale (nm).  
 $\omega$  Vitesse d'agitation (tr/min).

### Sigles

- ADN acide désoxyribonucléique  
ARN acide ribonucléique  
BET Brunauer, Emmet et Teller.  
DRX Diffraction des Rayons X.  
EPA Association Protection de l'Environnement  
FF Fraction Fine.  
HA HydroxylApatite  
HAP HydroxylApatite Phosphocalcique  
IRTF Infrarouge à Transformée de Fourier.  
IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry.  
MES Matière en Suspension  
pH Potentiel Hydrogène.  
RMSE Root Mean Square Error.  
RA Rouge Azucryl.

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

## Sommaire

Introduction ..... 1

### Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Phénomènes d'adsorption.....	4
I. 3.1. Définition de l'adsorption .....	4
I. 3.2. Types d'adsorption .....	4
I. 3.2.1. Adsorption physique .....	4
I. 3.2.2. Adsorption chimique .....	5
I. 3.3. Processus d'adsorption .....	7
I. 3.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption .....	8
I. 4. Isothermes d'adsorption .....	8
I. 4.1. Capacité d'adsorption .....	9
I. 4.2. Concept d'isotherme d'adsorption .....	9
I. 4.3. Classification des isothermes d'adsorption.....	10
I. 4.3.1. Classification selon Gilles et al .....	10
I. 4.3.1. Classification selon l'I.U.P.A.C.....	11
I.4.4. Modélisation de l'adsorption .....	13
I. 5. Cinétique d'adsorption .....	17
I. 5.1. Modèles cinétiques d'adsorption.....	17
I. 6. Etude thermodynamique .....	19

### Chapitre II : Les phosphates naturels

II.1. Historique. ....	21
II.2. Répartition du phosphore dans l'écorce terrestre.....	21
II.2.1. Les gisements sédimentaires. ....	21
II.2.2. Les gisements d'origine ignée.....	21
II.2.3. Les gisements de type guanos .....	22

II.3. Minéralogie des phosphates.....	22
II.4. Chimie des phosphates.....	23
II.4.1. Eléments majeurs .....	23
II.4.2. Eléments en traces .....	23
II.4.3. Les phosphates de calcium.....	24
II.4.3.1. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP) .....	25
II.5. Domaines d'utilisation des phosphates.....	25
II.6. Les phosphates algériens .....	26
II.6.1. Les phosphates de Djebel-Onk .....	26
II.6.1.1. Situation géographique .....	26
II.6.1.2. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk.....	26

## **Chapitre III : Les colorants**

III.1. Introduction .....	28
III.2. Pollution organique.....	28
III.2.1. Généralités sur les colorants .....	29
III.2.1.1. Définition .....	29
III.2.1.2. Classification .....	30
a) Origine naturelle .....	30
b) Origine synthétique .....	30
b.1) Colorants solubles dans l'eau .....	30
b.2) Colorants insolubles dans l'eau .....	35
III.2.1.3. Utilisations des colorants .....	37
III.2.1.4. Mécanisme de fixation des colorants.....	38
III.2.1.5. Toxicité des colorants .....	39
III.2.1.6. Problèmes environnementaux issus des colorants de l'industrie textile.....	39
III.3. Méthodes de traitements des eaux chargées en colorants .....	41

## **Partie expérimentale**

### **Chapitre I : Matériels et méthodes expérimentales**

I.1. Introduction .....	42
I.2. Matériel et produits chimiques.....	42
I.2.1. Matériel utilisé.....	42

I.2.2. Produits chimiques.....	43
I.3. Préparation et caractérisation physico-chimique de l'adsorbant.....	43
I.4. Adsorbats .....	43
I.4.1. Méthodes de caractérisation UV Visible .....	44
I.4.3. Préparation des solutions .....	45
I.4.3.1. Méthodes de dosage .....	45
I.4.3.2. Préparation des solutions étalons .....	45
I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption du colorant RA .....	46
I.5.1. Paramètres étudiés .....	46
I.5.2. Protocole expérimental .....	46
I.5.3. Détermination du taux d'élimination .....	47

## **Chapitre II : Résultats et discussions**

II.1. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant .....	48
II.1.1. Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X (DRX) .....	48
II.1.2. Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	49
II.1.3. Mesures texturales (B.E.T) .....	50
II.1.3.1. Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35K.....	52
II.1.3.2. Détermination de la surface spécifique .....	52
II.1.3.3. Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique.....	53
II.1.3.4. Etude de la porosité.....	54
II.2. Résultats et discussions des tests d'adsorption.....	57
II.2.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant RA.....	57
II.2.2. Influence de la concentration initiale en adsorbat .....	58
II.2.3. Influence de la concentration en phosphate (R (g/L)) sur le taux d'élimination .....	59
II.2.4. Influence du pH.....	59
II.2.5. Influence de la température.....	60
II.2.5.1. Etude thermodynamique .....	61
II.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	63
II.2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	65
II.2.7.1. Modèle cinétique de premier ordre.....	65
II.2.7.2. Modèle cinétique de second ordre .....	65
Conclusion .....	67
Références bibliographiques	



# INTRODUCTION

---

## **Introduction**

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. En effet, les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé. La pollution des eaux par les matières minérales et organiques constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'importance attachée à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux, ne cesse de croître [1].

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets et instigateur de ce grand déséquilibre. Ceci a donc stimulé l'homme afin de préserver la qualité des milieux naturels et notamment les eaux de surface et souterraines. L'eau épurée est actuellement en majorité rejetée. La généralisation de la réutilisation de ces eaux peut donc contribuer à combler en partie le déficit en eau. Le recyclage de cette dernière dans les industries et son utilisation pour l'arrosage des espaces récréatifs peuvent par conséquent contribuer à diminuer la pression exercée sur les ressources naturelles de bonne qualité [2]. En plus devant la rareté de la ressource en eau conventionnelle, l'Algérie ne peut plus se permettre de tourner le dos à la possibilité de réutiliser les énormes quantités d'eaux usées rejetées dans la nature ou à la mer. C'est donc à l'enracinement d'une nouvelle culture de l'eau, qu'il faut s'atteler pour espérer l'émergence d'une mentalité et d'un comportement nouveau [3].

De nos jours plusieurs procédés de purification et de réduction des polluants (organiques ou minéraux), ont été développés et ce dans le but d'améliorer significativement la sélectivité et l'efficacité de la technique d'élimination de ces polluants, tels que la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'extraction par membrane, les zéolithes, les résines échangeuses d'ions, et les traitements biologiques. Cependant, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répandues. Généralement, l'utilisation d'adsorbants conventionnés dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de leur capacité élevée d'adsorption et leur grande surface spécifique. Toutefois ces adsorbants sont très coûteux, pour cette raison une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation

de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants plus respectueux de l'environnement tels que les argiles, la zéolithe, les grignons d'olive, le son de blé, la sciure de bois et les phosphates.

Il est bien connu que l'industrie des phosphates absorbe 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication d'engrais et de l'acide phosphorique. Toutefois, son utilisation comme adsorbant dans le domaine du traitement des eaux devrait constituer une nouvelle approche dans la technologie moderne de valorisation de ce type de matériau.

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile basique, le rouge azucryl (RA) par les déchets de phosphates naturels beiges 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 polluants.

Nous avons donc évalué l'influence des paramètres suivants sur l'adsorption du colorant :

- Concentration de la solution en colorant et le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- 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 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.

- Le troisième chapitre est consacré aux généralités sur les colorants.

**Partie expérimentale** : Elle comporte deux chapitres :

- Dans le premier sont présentés le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le deuxième chapitre. Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que les recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.



# CHAPITRE I : THEORIE DE L'ADSORPTION

---

## **Chapitre I : Théorie de l'adsorption**

### **I.1. Introduction**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation de gaz à la surface et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse d'un solide [4].

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une technique de séparation très importante. L'adsorption a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions physico-chimiques. Elle est utilisée pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide). Les phénomènes d'adsorption sont présents aussi en catalyse, en électrochimie, en pétrochimie, en chimie, en pharmacie et dans l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général les propriétés d'adsorption physique des matériaux, car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [5].

### **I. 2. Historique**

L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les propriétés adsorbantes, des argiles ou du charbon étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation de l'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme adsorption va être introduit par Kayser en 1881. Dans le cas d'isotherme d'adsorption pour une série de points donnant la quantité adsorbée sur un solide en fonction de la pression, à température maintenue constante. Il fallait attendre 1907 pour que la première relation décrivant une courbe d'adsorption soit proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec Zsigmondy (1911), Polanyi (1914), Langmuir (1916). Ce dernier a été le premier à introduire le concept d'une couche adsorbée monomoléculaire (concept qui est à la base de la détermination de surface développée par un solide) et son travail a été un tremplin pour la suite, notamment pour Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont étendu sa théorie [6].

### I.3. Phénomènes d'adsorption

#### I. 3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou un liquide (un fluide en général) est en contact avec un solide, celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

Le phénomène inverse par lequel les molécules de fluide se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [6].

Deux objectifs principaux peuvent être poursuivis :

- Le fractionnement d'un mélange comportant des fractions importantes de constituants adsorbables ou la purification d'un mélange contenant quelques constituants adsorbables en faible quantité (quelques pourcents).
- Le piégeage de molécules de liquides ou de gaz. Le phénomène utilisé ici est alors simplement la capacité de l'adsorbant à retenir des adsorbats.

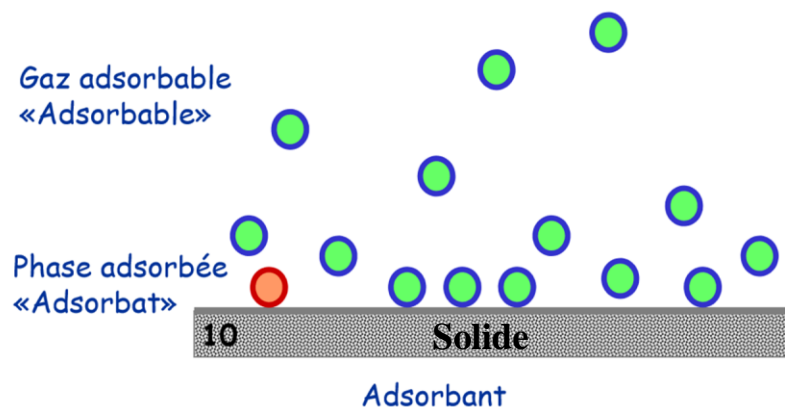


Figure 1: Représentation du phénomène d'adsorption

#### I. 3.2. Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend de la nature de la fixation et des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, les mécanismes de processus d'adsorption peuvent être classés en deux types : la chimisorption et la physisorption.

##### I. 3.2.1. Adsorption physique

L'adsorption d'un soluté (adsorbat) sur un solide (adsorbant) se traduit par une augmentation de la densité de soluté à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou

groupements d'atomes du solide et les molécules de soluté. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules de gaz. Les énergies mises en jeu sont généralement beaucoup plus faibles qu'en chimisorption et plus facilement réversibles : la chaleur d'adsorption est de l'ordre de 5 à 25  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , quant aux forces électrostatiques il s'agit d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées [7] :

- Interaction de type Van Der Waals ;
- Liaisons hydrogène.

Ce type d'adsorption se caractérise par [8] :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité ;
- L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

### **I. 3.2.2. Adsorption chimique**

La chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. L'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz ou de liquide conduit à la formation de liaisons chimiques, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons:

- 1- Liaisons purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- 2- Liaisons Covalentes.

L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées, les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) [8], et se caractérise par [9] :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu du fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), environ 10 fois supérieure à la chaleur mise en jeu dans l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

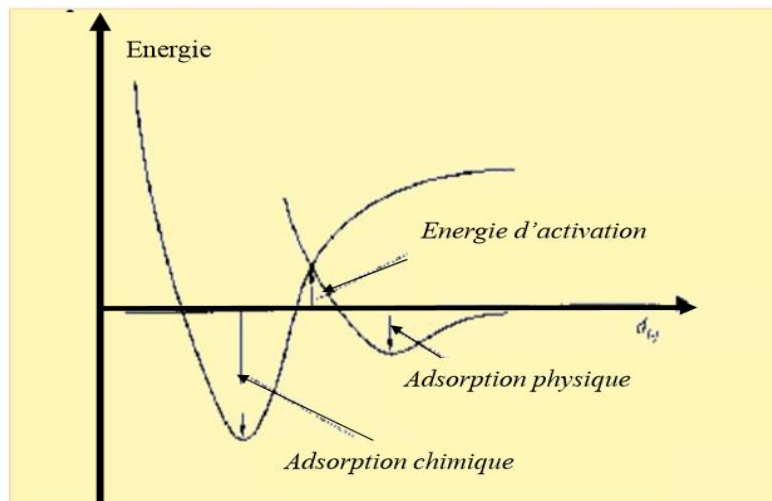


Figure 2: Diagramme représentant l'adsorption physique et chimique

Dans le tableau 1, sont regroupées les différences essentielles entre l'adsorption physique et chimique.

Tableau 1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Énergie d'adsorption ( $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	5 à 10	20 à 100
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Élevée
Nature de la liaison	Physique	Chimique
Désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
Énergie d'activation	Non appréciable	Peut-être, mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

### I. 3.3. Processus d'adsorption

Le processus d'adsorption sur un solide s'effectue en plusieurs étapes successives (figure 3). D'abord on assiste à la diffusion vers la surface de la particule (1), puis à la diffusion vers la macroporosité du solide (2). La cinétique de diffusion dépend alors de la dimension et de la forme du soluté, mais l'effet est minimisé sous agitation.

Ensuite, le phénomène de diffusion se poursuit à travers la texture poreuse jusqu'à un site d'adsorption favorable (3a). À ce stade, la cinétique de diffusion dépend alors également de la dimension et de la forme du soluté, mais aussi de la texture poreuse; c'est l'étape limitante dans les procédés de traitement de l'eau. À l'issue de cette étape, on aboutit à l'adsorption proprement dite du soluté sur le solide, considérée comme instantanée (4). La diffusion du soluté peut se poursuivre vers des sites d'adsorption plus favorables (3b). Implicitement, dans la majeure partie des cas (composés aromatiques), quand la température diminue, les quantités adsorbées et la cinétique augmentent [10,11].

La figure 3 suivante représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec un solide.

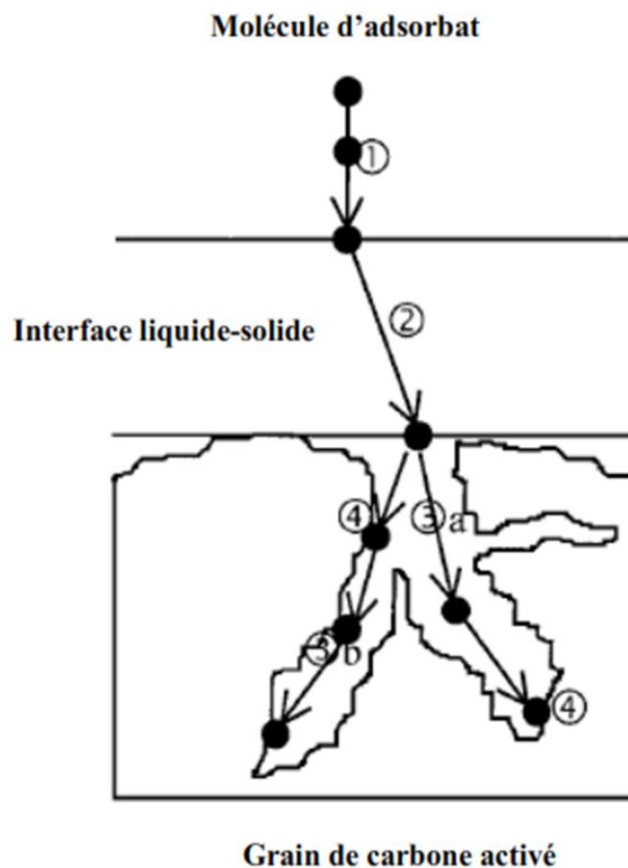


Figure 3: Diffusion d'un soluté au cours du processus d'adsorption [12]

**I. 3.4. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption**

Au regard des nombreux paramètres qui entrent en jeu dans les mécanismes d'adsorption d'espèces neutres ou chargées en solution, il apparaît toujours très difficile de définir le rôle distinct de chacun d'entre eux tant le processus global résulte d'une interaction complexe entre ces différents paramètres.

L'efficacité d'un adsorbant à adsorber un soluté (adsorbât) dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on distingue les facteurs liés à :

**I.3.4.1. Nature de l'adsorbant**

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

**I.3.4.2. Nature de l'adsorbat**

- Masse moléculaire;
- Polarité ;
- Solubilité;
- Taille des molécules ;
- Nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

**I.3.4.3. Conditions opératoires**

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

**I. 4. Isothermes d'adsorption**

L'étude de l'interface gaz-solide a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologiques exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification). L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [13] :

- Vitesse d'adsorption ;

- Existence de paliers sur les isothermes ;
- Type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- Orientation des molécules adsorbées.
- Influence de la température ;
- Nature des interactions adsorbant-adsorbât.

#### I. 4.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de masse d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant, etc.). Elle est exprimée par la relation suivante [14] :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad [1]$$

Où :

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : Concentration initiale de la solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) ;

$C_t$  : Concentration résiduelle de la solution à l'instant t ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

#### I. 4.2. Concept d'isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un soluté par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de soluté retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression P (gaz), de la concentration (liquide) et de la nature du gaz et du solide. Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) de substrat adsorbé (gaz ou liquide) par la masse d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement [15] de :

- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- Identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.



### I. 4.3. Classification des isothermes d'adsorption

Les classifications des isothermes les plus connues sont :

#### I. 4.3.1. Classification selon Gilles et al

Gilles et al (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont on distingue quatre classes principales d'isothermes nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (Partition constante). La figure 4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Dans chaque classe on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire 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 multicouches [16,17].

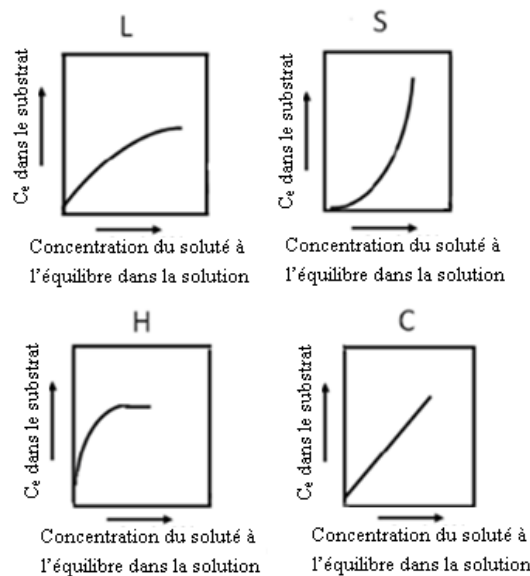


Figure 4: Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [18].

##### I. 4.3.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [19]. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeables les interactions latérales.

##### I. 4.3.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres

molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

#### I. 4.3.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté.

#### I. 4.3.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

#### I.4.3.2. Classification selon l'I.U.P.A.C

Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming et Teller en six catégories rassemblées sur la figure 5. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI [20].

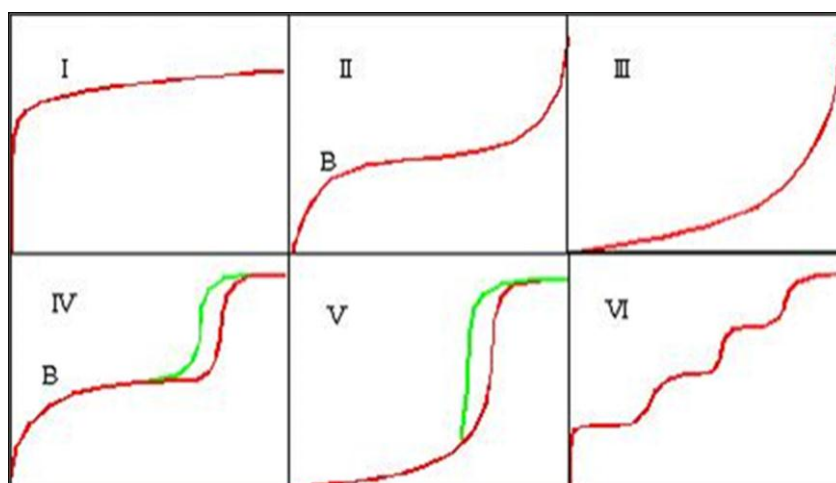


Figure 5: Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [21]

**a. Isotherme de type I**

Elle est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification I.U.P.A.C. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide [20].

**b. Les isothermes de type II**

Sont de loin les plus couramment rencontrées, elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz adsorbée au point B, figure 5, qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées [20].

**c. Les isothermes de type III**

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

**d. Les isothermes de types IV et V**

Ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petits diamètres appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat [20].

**e. L'isotherme de type VI**

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

#### I. 4.4. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations.

##### I.4.4.1. 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. Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Le développement de la représentation de Langmuir pour une isotherme d'adsorption repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- Tous les sites sont identiques et la surface est uniforme ;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire d'où l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche;
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- 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).

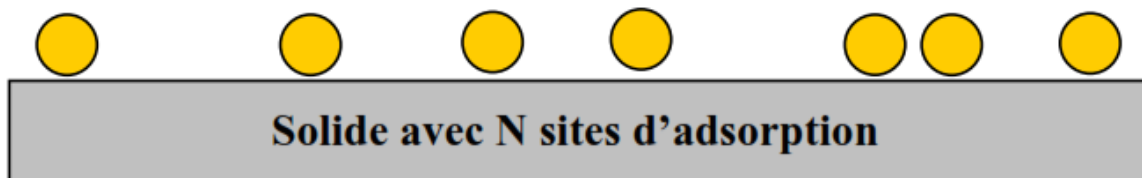


Figure 6: Modèle d'adsorption en monocouche

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide et la désorption du soluté adsorbé qui quitte la surface de l'adsorbant. Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface [22]. À une température constante, la quantité adsorbée  $q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

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 monomoléculaire 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 ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme  $K_L\cdot C_e$  tend vers 0, car il est très inférieur à 1, et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (3)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée,  $K_L\cdot C_e$  devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m \quad (4)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale  $q_m$  et la constante  $K_L$  [23].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \frac{1}{C_e} \quad (5)$$

En multipliant l'équation (5) par ( $C_e$ ) on obtient l'équation (6)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (6)$$

Le tracé de la courbe  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$ , donne une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{K_L \cdot q_m}$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $q_m$  et  $K_L$ . Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, nous pouvons citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $q_m$  et  $K_L$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $K_L$  est liée à la force d'interaction entre la molécule d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. La valeur de  $q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte d'une couche monomoléculaire [24].

#### I. 4.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. 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. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (7).

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Où :

$K_F$  : 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.

L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire comme suit [25] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$ , qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [26] :

- $1/n = 1$  : 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 [27].

#### I. 4.4.3. Modèle 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 exponentiel 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 [28,29]. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme:

$$q_e = (RT/b_t) \ln (K_T C_e) \quad (9)$$

Avec

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ );

$T$  : Température absolue (K);

$b_t$ : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ( $J \cdot mol^{-1}$ );

$\Delta$  : Constante de l'isotherme de Temkin ( $L.mg^{-1}$ ) correspondant à l'énergie de liaison maximale.

La linéarisation de l'équation (9) donne l'équation (10) :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (10)$$

Avec :

$B_T = RT/bt$  : Constante de Temkin relative à la chaleur de sorption ( $J.mol^{-1}$ ) ;

$K_T$  : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison ( $L.g^{-1}$ ).

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  $B_T$  et d'ordonnée à l'origine  $B_T \ln K_T$ , permettant d'accéder aux constantes  $K_T$  et  $B_T$ .

#### **I. 4.4.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich**

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [29].

Dubinin et Radushkevich (1947), ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de solutés par les charbons actifs. Cette équation s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_1 \varepsilon^2) \quad (11)$$

Avec :

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

La constante  $B_1$  donne l'énergie d'adsorption  $E$ , qui peut être calculée en utilisant le rapport suivant :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_1}} \quad (12)$$

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

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (13)$$

En passant aux logarithmes, l'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_1 \varepsilon^2 \quad (14)$$

La représentation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  nous permet de déterminer la constante  $q_s$  et  $B_1$  ainsi que l'énergie  $E$ .

En 1971, Dubinin et Astakhov ont généralisé la relation de Dubinin-Radushkevich en introduisant un exposant  $n$  variable. Cette nouvelle équation s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_1 \cdot \varepsilon^n) \quad (15)$$

Plus l'exposant  $n$  est élevé, plus la structure du solide est homogène. Dans le cas des charbons actifs, il est compris entre 1.5 et 3, la valeur  $n = 2$  est la plus fréquente.

### **I. 5. Cinétique d'Adsorption**

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié [30]. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [31].

- Le matériau adsorbant est non poreux, il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces des adsorbants ne sont pas toutes accessibles.
- La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro, méso et macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes, dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

#### **I. 5.1. Modèles cinétiques d'adsorption**

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types, ceux basés sur la réaction et ceux fondés sur la diffusion [32].

##### **I. 5.1.1. Modèles basés sur la réaction**

###### **I. 5.1.1.1. Cinétique de premier ordre**

L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. Supposons que la résistance au transfert de matière externe (couche limite) et la résistance au transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) est faible, donc le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption. Supposons maintenant que la molécule d'adsorbat, après avoir traversé le film, rencontre un site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de premier ordre (l'équation différentielle de Lagergren 1898) est alors [33] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (16)$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .

$K_1$  : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).



L'intégration de l'équation (16) entre 0 et t, conduit à l'équation (17) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (17)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  théorique et la constante de vitesse du premier ordre  $K_1$ .

### **I. 5.1.1.2. Cinétique de second ordre**

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de second ordre et son équation différentielle s'écrit [34] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (18)$$

Où :

$K_2$  : Constante de vitesse de second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (18) entre 0 et t conduit à l'équation (19) :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (19)$$

Ou encore :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (20)$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $1/(q_e - q_t)$  en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $K_2$ .

### **I. 5.1.2. Modèles basés sur la diffusion**

#### **I. 5.1.2.1. Modèle de diffusion externe**

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [27] :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (21)$$

Avec:

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

$A/V$  : Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution ( $\text{cm}^{-1}$ ). Notons que  $K_f$  est déterminé en traçant  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction de t.

#### **I. 5.1.2.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire**

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la

diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [35] :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (22)$$

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

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_D$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

La première portion de droite est attribuée à la diffusion de l'adsorbé du sein de la solution à la surface de l'adsorbant ou à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant. La deuxième portion de droite décrit une adsorption graduelle où la diffusion intraparticulaire dans la macro, méso et micropore est l'étape limitante. Un troisième segment de droite peut apparaître. Ce dernier est attribué à l'établissement d'un équilibre (la diffusion intraparticulaire est terminée).

### **I.6. Etude thermodynamique**

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie ( $\Delta S$ ), de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) et de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ) et elle permet de préciser la spontanéité du processus ( $\Delta G$ ) [36].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution  $K_d$  qui est défini par la relation suivante [36] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (23)$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ ). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (24)$$

$C_e$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre ( $\text{mg/L}$ ) ;

$V$  : Volume de la solution ( $\text{L}$ ) ;

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (25)$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (26) :

$$\Delta G = \Delta H - T. \Delta S \quad (26)$$

Avec :

$\Delta H$  : Variation de l'enthalpie ;

$\Delta S$  : Variation de l'entropie.

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$  :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R. T. \text{Ln}K_d \quad (27)$$

À l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :

$$\Delta G^\circ = -R. T. \text{Ln}K_d \quad (28)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T. \Delta S^\circ \quad (29)$$

Alors :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (30)$$

Qui n'est autre que la loi de Van'tHoff.

La droite obtenue en portant  $\text{Ln}K_d$  en fonction de  $1/T$  nous permet de déterminer la valeur de  $\Delta S^\circ$ , de  $\Delta H^\circ$  et celle de  $\Delta G^\circ$ .

# CHAPITRE II : LES PHOSPHATES NATURELS

---

## **Chapitre II : Les phosphates naturels**

### **II.1. Historique**

Le phosphore a été extrait, pour la première fois, de l'urine humaine en 1669 par l'alchimiste allemand de Hambourg Henning Brandt. Le nom choisi pour cette substance dérive du grec phosphoros « qui porte la lumière ». Ce n'est qu'un siècle plus tard, en 1769 que le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele découvrit la présence de phosphore dans les os.

Un procédé d'extraction à partir des os des animaux fut rapidement mis au point. A la fin du 18<sup>ème</sup> siècle, les engrais phosphatés épandus sont d'abord uniquement des os broyés, auxquels s'ajoutent les guanos vers le début du 19<sup>ème</sup> siècle. L'existence et les possibilités d'utilisation des phosphates naturels ont été reconnues à la même époque, mais ils n'ont commencé à être employés systématiquement que vers 1850. Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle; de très gros gisements ont été découverts aux Etats-Unis et en Afrique du Nord. La consommation des phosphates ne cesse de croître d'une année à l'autre.

### **II.2. Répartition du phosphore dans l'écorce terrestre**

La teneur moyenne de l'écorce terrestre a été estimée de l'ordre de 0,23 %  $P_2O_5$  par Romov et Yaroshevsky (1969). Des concentrations importantes sont connues dans des contextes intrusifs, mais la minérale apatite est tout aussi présente dans les roches éruptives et métamorphiques. Le milieu sédimentaire reste loin, le domaine des grandes concentrations phosphatées, qui sont connues dans les sédiments de pratiquement toutes les périodes géologiques [37], depuis le Précambrien jusqu'au Cénozoïque. Trois types de gisements sont exploités actuellement :

#### **II.2.1. Les gisements sédimentaires**

Les gisements de plate-forme les plus remarquables sont associés aux synclises. Ils sont mis en place sous un climat aride. Les faciès sédimentaires sont essentiellement de trois types : les granulo ou pseudo-oolithes, les nodules les débris organiques (coprolithes et fossiles phosphatisés). Les gisements sédimentaires sont plus importants en nombre et en volume [38]. Les teneurs en place sont souvent supérieures à 20 % et même à 30 % en  $P_2O_5$ . Les gisements de Djebel-Onk font partie des gisements de ce type. Ses ressources peuvent atteindre 2 milliards de tonnes.

#### **II.2.2. Les gisements d'origine ignée**

Ce type de gisement est associé essentiellement à des complexes intrusifs alcalins. Les roches les plus fréquentes sont les syénites néphéliniques, carbonatites et pyroxénites. Ces gisements sont moins nombreux et souvent moins riches et moins gros que les gisements

sédimentaires. Le gisement de Khibiny ex(URSS) lié à un complexe annulaire à syénite néphilinique représente l'un des principaux gisements de ce type [39].

### II.2.3. Les gisements de type guanos

Ils présentent des ressources plus faibles, mais loin d'être négligeables. Les gisements les plus importants sont dus à des guanos d'oiseaux de mer. Ces derniers contiennent environ 4 % de  $P_2O_5$ . Ces organismes réagissent avec la roche qui leur sert de support. Lorsque celle-ci est le calcaire, le phosphate de calcium se forme. L'île Nauru, de l'océan pacifique est un gisement de ce type [39].

### II.3. Minéralogie des phosphates

Les phosphates naturels comprennent plus de 200 espèces minéralogiques [40]. Cependant, les plus abondants appartiennent à la famille de l'apatite [41]. Le minéral du phosphate dans un milieu primaire peut se trouver sous plusieurs formes [42,43]. Sont regroupées dans le tableau 2:

Tableau 2 : différentes minéralogie des phosphates

Nom	Formule
<b>Fluorapatite</b>	$(Ca_{10}(PO_4)_6F_2)$
<b>Hydroxyl-apatite</b>	$(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$
<b>Hydroxyl-apatite carbonatée</b>	$(Ca_{10}(PO_4, CO_3)_6(OH)_2)$
<b>Francolite</b>	$(Ca_{10-x-y}Na_xMg_y(PO_4)_{6-z}(CO_3)_zF_{0.4z}F_2)$
<b>Dahllite</b>	$(3Ca_3(PO_4)_2CaCO_3)$
<b>Collophane</b>	$(3Ca_3(PO_4)_2nCa(CO_3, F_2, O)xH_2O)$
<b>Millisites</b>	$(Na - K) CaAl_6 (PO_4)_4 (OH)_9 3H_2O$
<b>Crandallites</b>	$Ca_2Al_6 (PO_4)_4 (OH)_{10} 2H_2O$
<b>Augelites</b>	$Al_2(PO_4) (OH)_3$
<b>Wavellites</b>	$Al_3(PO_4)_2 (OH)_3 5H_2O$
<b>Turquoises</b>	$CuAl_6 (PO_4)_4 (OH)_8 4H_2O$
<b>Autunite</b>	$Ca (UO_2)_2(PO_4)_2 10 - 12H_2O$
<b>Méta-autunite</b>	$Ca (UO_2)_2(PO_4)_2 2 - 6H_2O$

**II.4. Chimie des phosphates****II.4.1. Eléments majeurs**

Les phosphates contiennent les éléments majeurs (oxydes) suivants:  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CO_2$ ,  $SO_3$ ,  $F$ ,  $Cl$  et  $H_2O$ . Les analyses ont permis de tirer les remarques suivantes [39] :

- Les teneurs en  $SiO_2$  sont essentiellement dues à la présence de la silice ou des silicates et surtout les argiles comme la glauconie ;

- Dans une fluorapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ , le rapport  $CaO/P_2O_5$  est égal à 1,31. Il est supérieur à cette valeur dans les apatites carbonatées due à la présence de calcite et de dolomie, ou une substitution de  $PO_4$  par  $CO_3$ . Une valeur de ce rapport inférieure à 1,3 dénote la présence de minéraux phosphatés différents, alumineux ou alumineux calciques ;

- Le fluor peut être exprimé indépendamment de l'apatite dans les phosphatites, sous forme de fluorine. Dans la plus part des cas, le fluor est lié à l'apatite, le rapport  $F/P_2O_5$  qui caractérise donc ce minéral, varie entre 0,08 à 0,12, atteignant parfois 0,13 voire 0,14 ;

- Les apatites sédimentaires sont habituellement très pauvres en Chlore. Lorsque la teneur en cet élément est plus élevée, il s'agit en général, de concentrations secondaires indépendantes du réseau de l'apatite, réductibles par lavage à l'eau douce. Des analyses chimiques sur des échantillons de phosphates d'âges variés montrent une teneur en Chlore variant de 0,013 à 0,67%.

- Le soufre associé aux phosphatites peut être inclus dans les sulfures ou des sulfates. Les sulfures sont représentés par la pyrite qui peut être rencontrée soit dans l'exogangue, soit dans l'endogangue. Sa présence est caractérisée par les teneurs en Fe. Les sulfates sont représentés par le gypse et de la barytine ou la célestine. Sassi (1974) a indiqué que le rapport pondéral  $SO_3/PO_4$  peut atteindre 0,12 dans les francolites du bassin de Gafsa ;

- Les teneurs en Al et Fe, sont assez importantes dans l'utilisation des minerais de phosphates. Ces éléments sont surtout liés à la présence d'argiles, de sulfures, d'hydroxydes ou encore de phosphates de Fe ou Al.

**II.4.2. Eléments en traces**

D'après Guibrandsen (1966), les éléments en traces sont associés soit avec la matière organique ou par l'intégration dans le réseau de l'apatite. Les concentrations de Ag, As, Mo, Ni, V, Zn, Cr, Cu, Sb, Se, et Cd sont ainsi attribuées à la matière organique, alors que celles de Sr, U, Th et des terres rares sont attribuées à l'apatite tandis que l'uranium peut aussi être

piégé par la matière organique. Prevôt et Lucas (1979) et Mezghache et Hani (2002) ont ajouté une possible association avec les argiles.

### II.4.3. Les phosphates de calcium

Il existe de nombreux phosphates de calcium. Les principaux composés sont caractérisés par leur rapport atomique Ca /P. Cependant, pour un même rapport Ca/P, il peut exister différentes formules chimiques, et une même composition chimique peut correspondre à plusieurs structures cristallographiques. Le système Ca (OH)<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O est composé par différentes phases solides présentées dans le tableau 3.

Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyl-apatite phosphocalcique (HAP) peut varier dans un domaine dont le rapport Ca/P varie entre 1,33 et 1,67. Ces composés sont appelés apatites déficientes. En fait, seule l'HAP de rapport 1,67 est stœchiométrique. En effet dans la formulation stœchiométrique Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, on a Ca/P = 10/6 = 1,66 [44].

Tableau 3 : Différents phosphates de calcium [44].

Phosphates de calcium	Abréviation	Formule chimique	Ca/P
Phosphate monocalcique hydraté	MCP	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0,55
Phosphate monocalcique anhydre	MCPA	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,55
Phosphate dicalcique dihydraté	MCPD	CaHPO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	1,00
Phosphate dicalcique anhydre	DCPA	CaHPO <sub>4</sub>	1,00
Pyrophosphate de calcium α, β ou γ	/	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1,00
Phosphate octocalcique triclinique	OCP	Ca <sub>8</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . 5H <sub>2</sub> O	1,33
Phosphate tricalcique α ou β	α et β TCP	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	ACP	Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> (HPO <sub>4</sub> )(OH)	1,50
Phosphate tricalcique amorphe	ACP	Ca <sub>9</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> . nH <sub>2</sub> O	1,50
Hydroxylapatite	HA	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	1,67
Phosphate tétracalcique	TCPM	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O	2,00



**II. 4.3.1. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)**

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  appartient à la famille des apatites ainsi qu'à celle des phosphates de calcium, son rapport atomique théorique est 10/6 soit environ 1,67. Etant le principal constituant inorganique des os et des dents, HA a largement été étudiée durant les cinq dernières décennies [44].

**II.5. Domaines d'utilisation des phosphates**

Actuellement, environ 90 % de la production mondiale de ce minerai est utilisée par l'industrie pour fabriquer des engrais phosphatés, le reste étant employé dans la fabrication d'aliments de bétail, de détergents et de produits chimiques.

- Dans la fabrication des engrais, il apporte ses qualités fertilisantes ; la roche phosphatée naturelle d'une teneur moyenne de 30% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , constitue généralement la matière première pour la fabrication d'engrais phosphorés. Celle-ci doit tout d'abord subir un traitement à l'acide pour solubiliser le minéral de phosphore présent.

- Dans l'alimentation il est employé pour les propriétés spécifiques du  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans le métabolisme.

- Dans la fabrication de l'acide phosphorique qui est la source de base d'importants composés industriels (ciment dentaire, détergents,... etc.).

- En chimie, le phosphate est utilisé comme catalyseur. C'est une nouvelle famille de catalyseurs phosphatés qui a été développée telles que la fluorapatite et l'hydroxyapatite, cette dernière a une forte stabilité et affinité pour les composés organiques.

- Les phosphates de calcium se sont imposés depuis plusieurs années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique et pour la fabrication des verres optiques.

-Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [45] et des colorants [46,47].

**II.6. Les phosphates algériens**

L'Algérie recèle d'importantes réserves 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 [48]. 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% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) et les réserves ne dépassant guère 10

millions de tonnes à Mzaita où le phosphate est particulièrement riche en silice (25 %  $\text{SiO}_2$  en moyenne) [48].

## **II.6.1. Les phosphates de Djebel-Onk**

### **II.6.1.1. 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. 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 [48,49].

### **II.6.1.2. 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 [50,51].

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

## CHAPITRE III : LES COLORANTS

---

## Chapitre III : Les colorants

### III.1. Introduction

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les trois états: solide, liquide ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux. Parmi les sources de pollution de l'eau les plus importantes, on distingue la Source urbaine, Source agricole, Source naturelle, Source microbiologique et Source industrielle. De nos jours, le problème des effluents industriels est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des polluants toxiques. La protection de l'environnement impose que ces polluants soient éliminés jusqu'aux teneurs admises par les normes internationales.

Les effluents aqueux industriels sont définis comme étant des rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières destinées à la fabrication de produits industriels ou des biens de consommation [1]. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières, dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres rejets d'effluents organiques (hydrocarbures, colorants textiles, matière organique) [52].

### III.2. Pollution organique

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.), mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agroalimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les

sulfates dissous ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [52].

Les colorants sont les polluants les plus importants polluants, une fois qu'ils se dissolvent dans l'eau, ils seront difficiles à traiter, car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [53,54]. Donc ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

### III.2.1. Généralités sur les colorants

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement les supports.

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'onde [55]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [56].

#### III.2.1.1. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [57]. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [58]. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice [59]. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), le thiocarboxyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), le carboxyl ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [59]. La molécule qui les contient devient chromogène [58]. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» [58]. Ces groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides ( $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OH}$ ) ou basiques ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [59].

Nous donnons dans le tableau 4, les principaux groupements chromophores :

Tableau 4: principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [60].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
<b>Azo (-N=N-)</b>	Amino (-NH <sub>2</sub> )
<b>Nitroso (-NO ou -N-OH)</b>	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
<b>Carbonyl (=C=O)</b>	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<b>Vinyl (-C=C-)</b>	Hydroxyl (-OH)
<b>Nitro (-NO<sub>2</sub> ou =NO-OH)</b>	Alkoxy (-OR)
<b>Sulphure (&gt;C=S)</b>	Groupements donneurs d'électrons

### III.2.1.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [61]:

#### a) Origine naturelle :

- végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude...
- animale : cochenille, kernès, pourpre...
- minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite .....

#### b) Origine synthétique :

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [62]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [63].

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [58]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [64]. Ce sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue trois types de colorants :

#### b.1) Colorants solubles dans l'eau

Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

##### b.1.1) Colorants acides :

Comme leur nom l'indique, ce sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et COOH) [62]. Leur nature acide explique leur affinité

pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [61]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [58].

Ces colorants sont ainsi dénommés, car ils permettent de teindre certaines fibres (animaux protéiniques, polyamide) en bain acide. Ces colorants possèdent un ou plusieurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils agissent sur les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre résulte des liaisons ioniques entre la partie acide du colorant et les groupements amino des fibres textiles. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de la coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes [65].

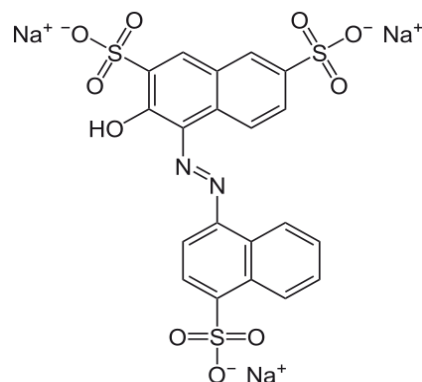


Figure 7: Formule développée du rouge acide (AcidRed 27).

### b.1.2) Colorants directs ou substantifs

Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement, mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse, car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [61]. Malheureusement, ces colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire [58] comme exemples, on peut citer le rouge Janus [64] et l'orangé II [58] dont les structures sont les suivantes :

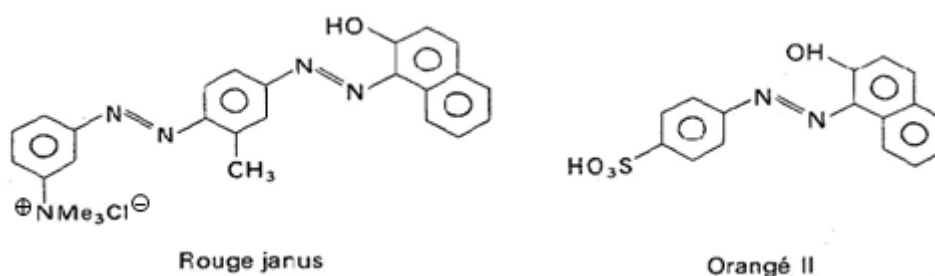


Figure 8: Formule développée du rouge Janus et l'orangé II



Les colorants directs contiennent où sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres (figure 9). Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

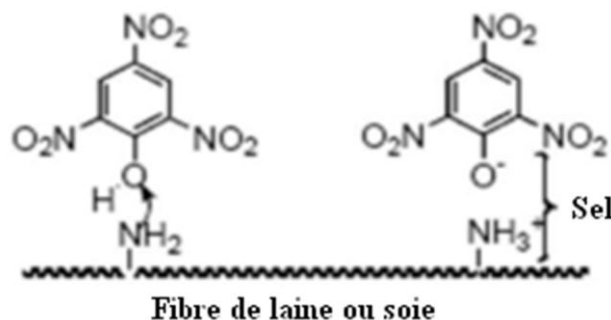


Figure 9 : Comportement des colorants direct en présence des fibres

### b.1.3) Colorants mordonnables

On aide souvent la fixation du colorant en le complexant avec un cation comme  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , qui sert de liant avec la fibre. Les hydroxydes métalliques correspondants sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordonnables. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. À titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [64] dont la structure est la suivante :

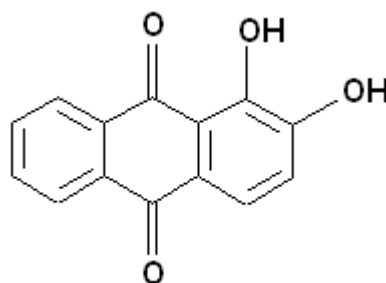


Figure 10: Formule développée de l'alizarine

Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

Les colorants « au chrome » constituent une famille particulière des colorants mordonnables, ce type de colorants présente la propriété particulière de se combiner avec le chrome pour former des lacs insolubles. Du fait que certaines fibres : laine, soie, ont la propriété de retenir énergétiquement le chrome, on obtient par ce moyen des teintures très solides. La fixation initiale de chrome se nomme « mordonnage » [61].

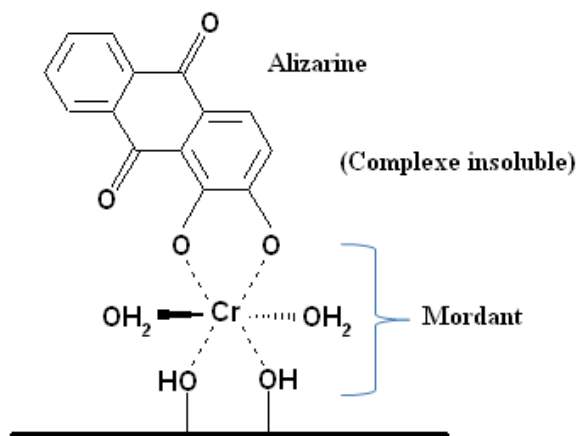


Figure 11: comportement du colorant à mordant en présence du textile

#### b.1.4) Colorants cationiques basiques

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité pour la liaison à des sites anioniques. Ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison Van der Waals..., ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie;[66]. Ces colorants résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques. La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme  $Ar N^+ RX^-$ , avec R- radical alkyl,  $X = Cl^-$  ou  $CH_3SO_4^-$ , Ar : radical phényle.

Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des «tannins», on peut obtenir une teinture assez solide [61]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Basic green 4 [58] dont la structure est la suivante :

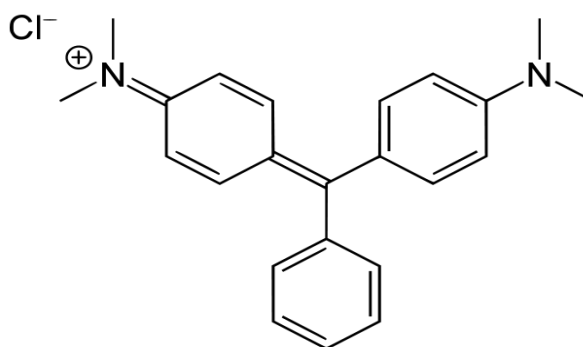


Figure 12: Formule développée de Basic Green 4

### b.1.5) Colorants métallifères

Dans ce cas, l'élément métallique est incluse dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant [58]. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et à l'eau [67]. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL [58] dont la structure est la suivante:

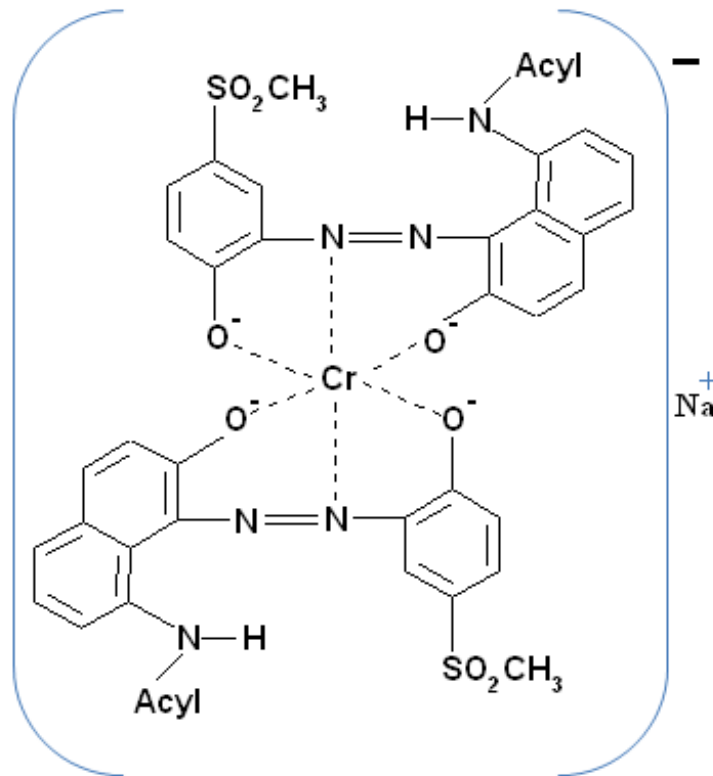


Figure 13: Formule développée Le gris Irgalane BL

### b.1.6) Colorants soufrés :

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires de structure incertaine. Le plus important est le noir 1 qui est obtenu par chauffage du 2,4-dinitrophénol avec une solution aqueuse de polysulfure de sodium. Le bleu de méthylène peut être considéré comme un exemple de cette famille de colorant parce qu'il contient un atome de soufre [68]. Sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfure. Leur application en teinture passe par une réduction alcaline conduisant à un composé soluble appelé leucodérivés présentant une affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite réoxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Après solubilisation ils teignent le coton et la laine et conduisent à des nuances relativement ternes.

### b.2) Colorants insolubles dans l'eau

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [58].

#### b.2.1) Colorants de cuve

Ce sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leucodérivé) par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'eucodérivé se réoxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entretemps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble. Les teintures obtenues sont très solides. L'indigo est un colorant de cuve le plus connu depuis longtemps [58,67].

Les colorants de cuve doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les Colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean.

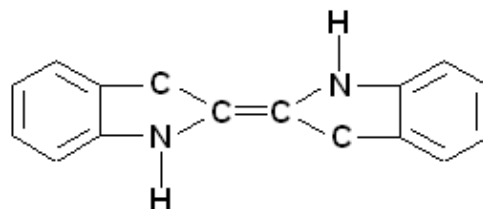


Figure 14: Formule développée l'Indigo

#### b.2.2) Colorants azoïques insolubles

Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphthol-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution [58,64]. Primitivement, le processus de formation se décompose en deux parties [61] :

- Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé diazoïque aromatique « le diazo ».
- Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque.

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe N=N. suivant le nombre de chromophores rencontré dans la molécule, il est distingué les monoazoïques, les biazoïques et les polyazoïques. La molécule de l'azobenzène est la plus petite dans la famille des colorants azoïques. Le méthyle orange est aussi un colorant commercial largement utilisé dans l'industrie du textile. Le test d'adsorption pour ce colorant a été réalisé [69]. C'est un indicateur coloré utilisé surtout pour l'impression de la coloration des textiles.

### b.2.3) Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires.

### b.2.4) Colorants formés par oxydation

Certains corps tels que l'aniline peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation des composés colorés. Le plus connu est le «noir d'aniline» [61].

### b.2.5) Colorants platosolubles

Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) [61-58]. À titre d'exemple, on peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone dont la structure est la suivante :

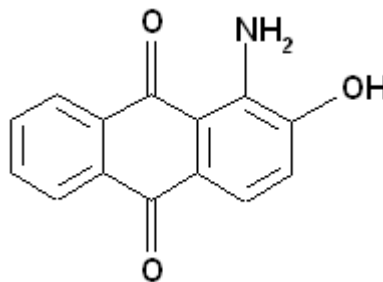


Figure 15: Formule développée 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone

### b.2.6) Colorants réactifs

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes.

C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [61]. Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement de la famille azoïque anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone

assurant la formation d'une liaison covalente forte avec fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

### b.2.7) Colorants dispersés

Sont très peu solubles dans l'eau et sont appliquée sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure. Lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer.

### b.2.8) Colorants pigmentaires

Ce sont des composés insolubles dans tous les solvants usuels. À la différence des produits précédents, ils ne sont plus absorbés sur les fibres, mais en quelque sorte appliqués sur leur surface. La liaison pigment-fibre est réalisée au moyen d'un liant approprié, par exemple : une résine synthétique. Ces pigments peuvent également être dispersés au sein de la masse filable (par exemple un collodion d'acétate) la coloration qui est en somme intégrée dans la fibre, est particulièrement solide [58]. Le rouge permanent R est un exemple de tels colorants [64], dont la structure est la suivante :

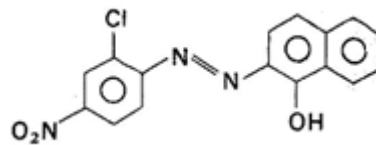


Figure 16: Formule développée rouge permanent R

### III.2.1.3. Utilisations des colorants

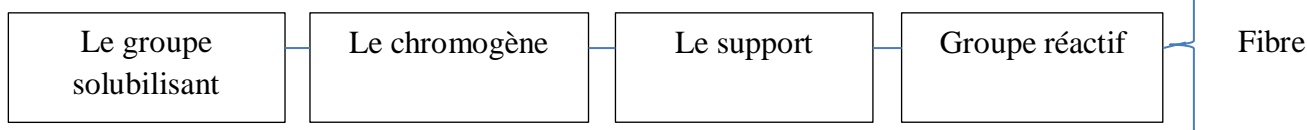
Les colorants sont employés aussi dans différents domaines à savoir : la coloration du papier, de cuire, des matières plastiques, vernies, peinture, encres, cosmétiques, produits alimentaires et pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés et pH.

Pour voir l'importance de matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application suivants:

- Textiles 60%
- Papiers 10%
- Matières plastiques et élastomères 10%
- Cuire et fourrures 3%
- Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie.

### III.2.1.4. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit [70] :



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [71]

**Exemple :** Citons l'exemple de fixation d'un colorant réactif sur le coton

C'est le groupement réactif du colorant qui va réagir avec le groupement réactif de la fibre.

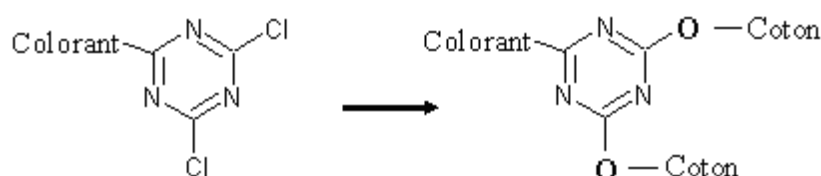


Figure 17: la fixation du colorant réactif sur du coton

Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [72].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique- carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose .Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre.

Tableau 5: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres textiles.

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
<b>Acide</b>	Polyamide	80 – 95	5 - 20
<b>Basique</b>	Acrylique	95 - 100	0 - 5
<b>De cuve</b>	Cellulose	80 - 95	5 - 20
<b>Direct</b>	Cellulose	70 - 95	5 - 30
<b>Dispersé</b>	Synthétique	90 - 100	0 - 10
<b>Réactif</b>	Cellulose	50 - 90	10 - 50
<b>Soufré</b>	Cellulose	60 - 90	10 - 40
<b>Métallifère</b>	Laine	90 – 98	2 – 10

D'après le tableau 5, nous voyons que le taux de fixation n'atteint pas toujours les 100%. Les colorants qui ont un taux de fixation élevé sont les colorants dispersés (90-100%) et basiques (95-100%), ce sont les plus utilisés dans l'industrie textile.

#### III.2.1.5. Toxicité des colorants

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés aminés. Selon EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable [72].

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffère d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [73,74] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [75].

Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo(-N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [76] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et/ou rhinite d'origine professionnelle.

#### III.2.1.6. Problèmes environnementaux issus des colorants de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les



présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement.

#### **a- Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

#### **b- Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de la régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. 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 [77].

#### **c- Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentiennes et colorations anormales [78].

#### **d- Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure 18).

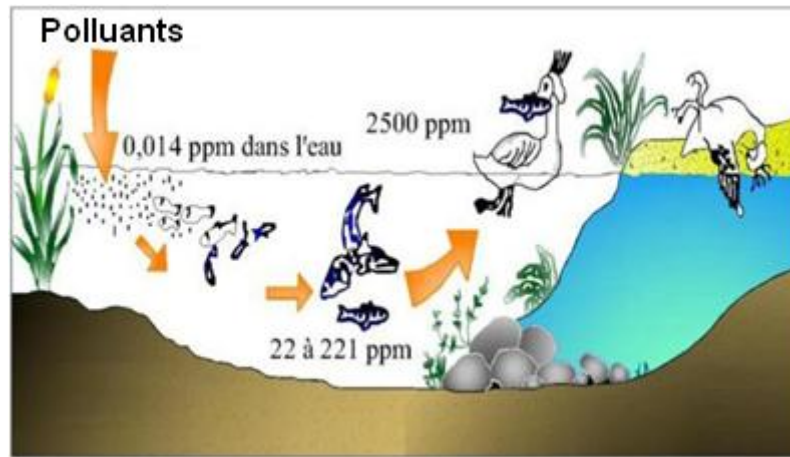


Figure 18: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (Colorants) dans un cours d'eau [79].

### III.3. Méthodes de traitements des eaux chargées en colorants

Des exigences rigoureuses pour le traitement d'effluents ont conduit à la recherche de méthodes moins chères pour réduire leurs quantités [80]. Des techniques très variées qui relèvent de la thermique, de la physique, de la chimie ou de la biologie, sont utilisées dans différentes filières de traitement des effluents textiles. Les différents procédés permettant l'élimination des colorants en solutions aqueuses sont résumés dans le tableau 5:

Tableau 6 : Techniques de dépollution des eaux chargées en colorants.

Méthodes	Colorants textiles
<b>Chimique</b>	❖ Oxydation chimique
	❖ Précipitation
	❖ Coagulation / Flocculation
<b>Physico-chimique</b>	❖ Filtration
	❖ Extraction
	❖ Adsorption

# PARTIE EXPÉRIMENTALE

---

# CHAPITRE I : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISÉS

---

**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 de l'adsorbant utilisé qui est le Rouge Azucryl (RA) sur les rejets de phosphate naturel de granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , 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 du phosphate 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 du rouge azucryl, 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 RA - 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  $\pm 0.0001\text{g}$ .
- **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 RA 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.

**I.2.2. Produits chimiques**

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36.5-38% et de masse molaire égale à  $36.5 \text{ g.mol}^{-1}$ , de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Hydroxyde de sodium (NaOH), de pureté 97% et de masse molaire égale à  $40 \text{ g.mol}^{-1}$ , de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Rouge azucryl de formule chimique ( $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrN}_6$ ), de masse molaire  $401.3 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**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 surface spécifique par 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 [82].

- **Tamissage**

Pour cette opération nous avons utilisé une série de tamis de dimensions différentes 100, 250 et 500  $\mu\text{m}$  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**

L'adsorbat utilisé dans notre étude est le rouge azucryl (RA), c'est un colorant textile basique. La formule développée de RA est représentée sur la figure 19 et les propriétés physico-chimiques de RA sont récapitulées respectivement dans le tableau 6.

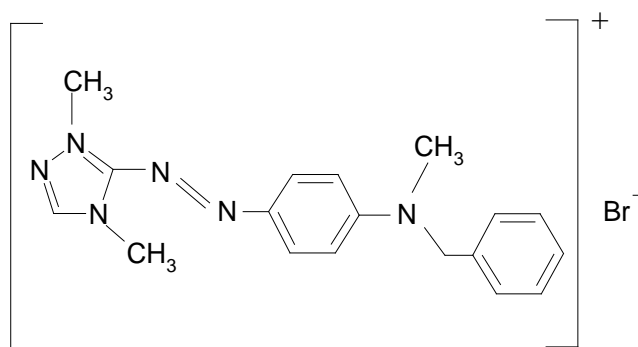


Figure 19: Formule développée du rouge azucryl [83].

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du rouge azucryl

Nom usuel	Formule chimique	Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Solubilité dans l'eau	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	pka	Indice de Couleur I.C
Rouge azucryl	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> BrN <sub>6</sub>	401.3	Elevée	532	3.8	110825

L'analyse des solutions du RA, ont été réalisées par 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 : [84]

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C = - \log T \quad (31)$$

Où :

A : Désigne l'absorbance ;

I<sub>0</sub> : Intensité du rayon incident (cd : candella) ;

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

$\epsilon$ : 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.4.3. Préparation des solutions

La solution mère du rouge azucryl de concentration égale à 1g/L, a été préparée en faisant dissoudre 1g de RA dans un litre d'eau distillée de conductivité 1.1 à 2.6  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et de  $\text{pH}=6$ . 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  $\text{pH}$  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 RA 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  $\lambda_{\text{max}}$  correspondant au maximum d'absorption du colorant.  $\lambda_{\text{max}}$  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 20.

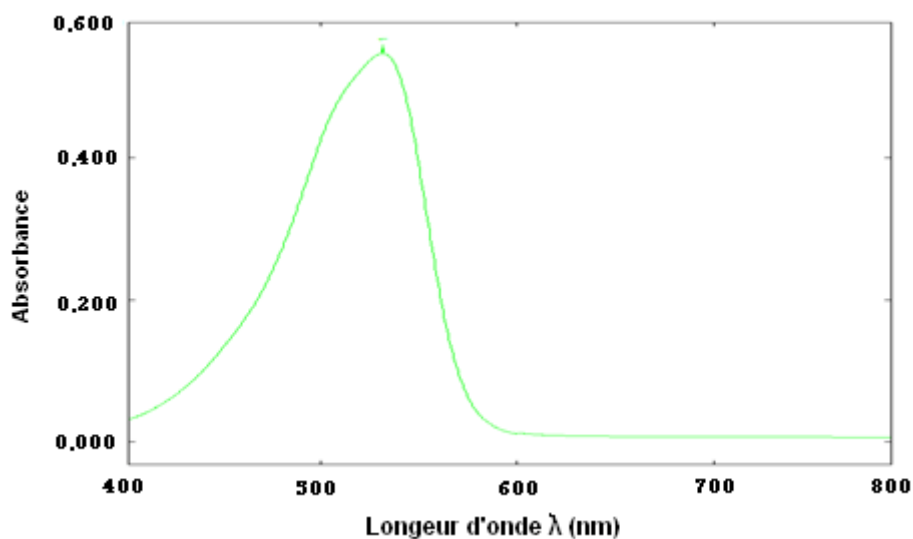


Figure 20: Spectre visible du rouge azucryl.

Les concentrations résiduelles en RA sont déduites respectivement des courbes d'étalonnage du colorant.

#### I.4.3.2. Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentration en RA variant de 0.1 à 5mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L à des  $\text{pH}$  4, 6, 8 et 10 et analysées à la longueur d'onde ( $\lambda$  égale 532 nm) correspondant au maximum d'absorption du rouge azucryl. La figure 21 représente les courbes d'étalonnage correspondant à différents  $\text{pH}$ .



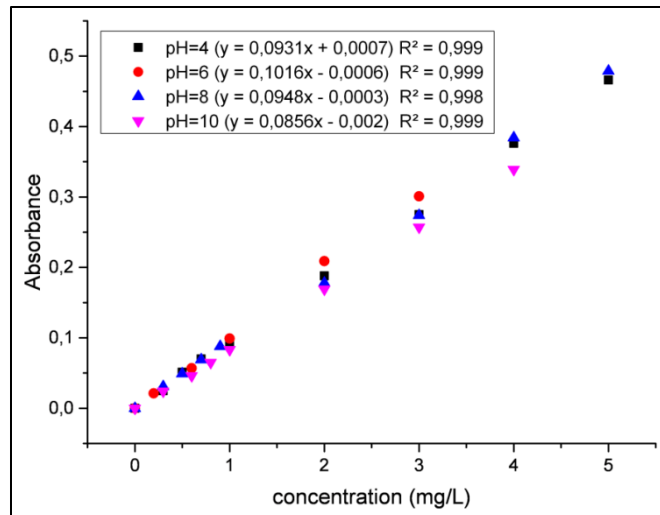


Figure 21 : Courbes d'étalonnage du rouge azucryl à différents pH.

## I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption du colorant RA

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du RA par le phosphate de granulométrie  $< 100 \mu\text{m}$  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 adsorbant-adsorbant ;
- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de l'adsorbant ;
- 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 RA 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'adsorbant et l'adsorbant (figure 22).

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 (RA) après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Nous donnons sur la figure 22, 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.

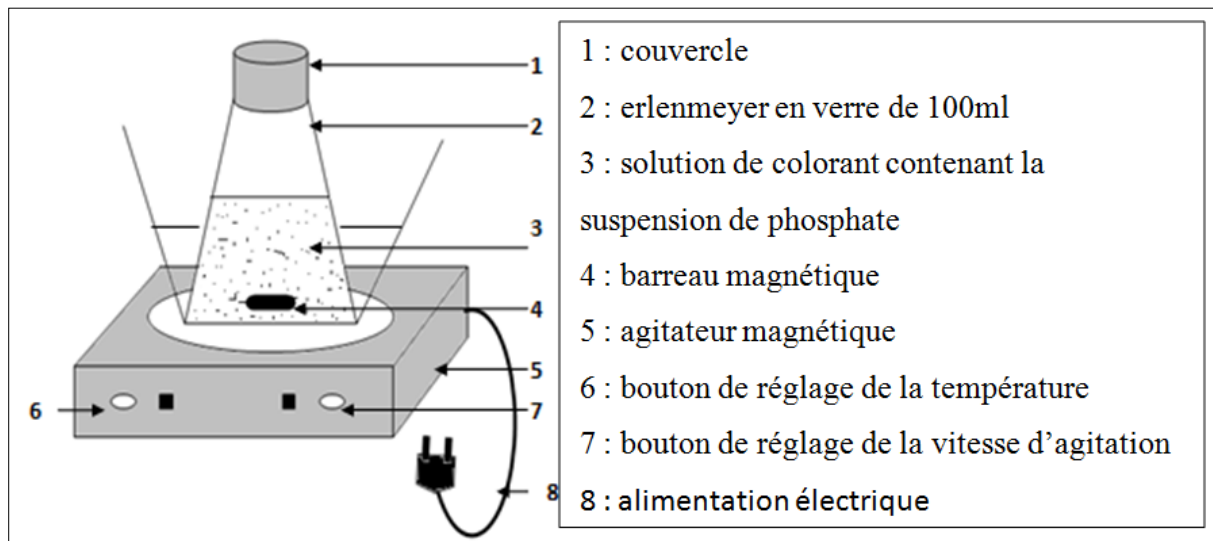


Figure 22 : Schéma du dispositif expérimental.

### I.5.3. Détermination du taux d'élimination

Il est déterminé par la relation suivante :

$$\text{Taux d'élimination}\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (32)$$

Avec :

$C_e$  : Concentration résiduelle du colorant à l'équilibre (mg/L) [85].

## CHAPITRE II : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

---

## Chapitre II : Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons 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 donnons les résultats de l'étude de l'adsorption d'un colorant, le rouge azucryl (RA) 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 23.

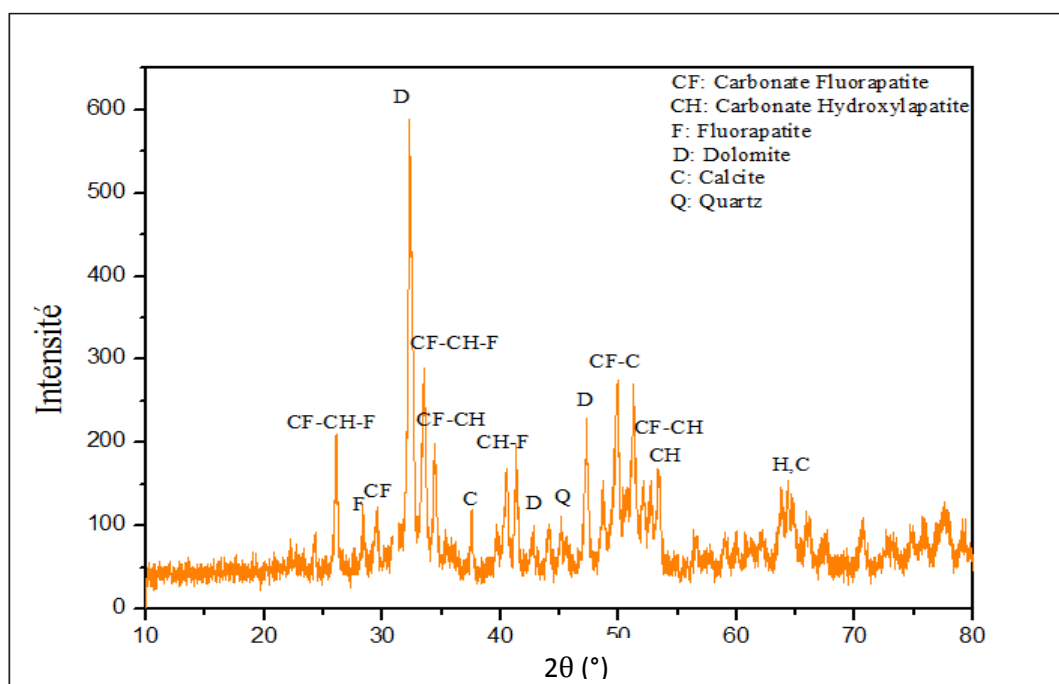


Figure 23 : Diffractogramme des rayons X

Les espèces minérales identifiées sont représentées dans le tableau 8.

Tableau 8 : 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 ( $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 \text{F}$ ), 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 ( $\text{SiO}_2$ ) et de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) 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 24, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant.

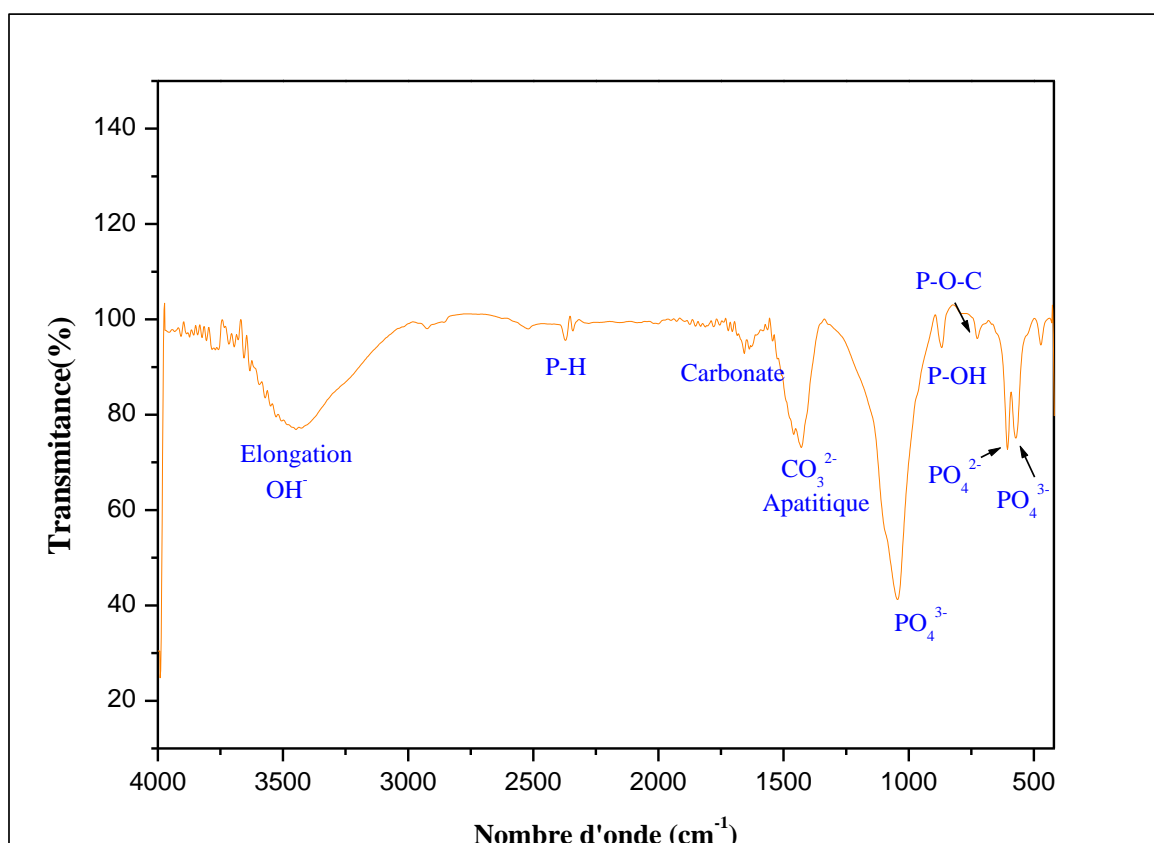


Figure 24 : Spectre IR de l'adsorbant.

L'identification et les positions des bandes observées par IR pour l'échantillon étudié sont rapportées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR.

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

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<sup>-</sup> 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) [86] à une température voisine de son point d'ébullition (77K). Les mesures d'adsorption nécessitent des pores dégagés de gaz adsorbé (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>,...) 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 :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (33)$$

P<sub>0</sub> : 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 ;

$T$  : 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 :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \tag{34}$$

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  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  ce qui nous conduit à :

$$S_{BET} = 4,356 V_m \tag{35}$$

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbant dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [86].

Le volume poreux total ( $V_p$ ) en ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{M \cdot V_{ads}}{\rho \cdot V_M} \tag{36}$$

Avec :  $\rho$  : 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 ( $28,0134 \text{ g/mol}$ ).

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

### 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 25.

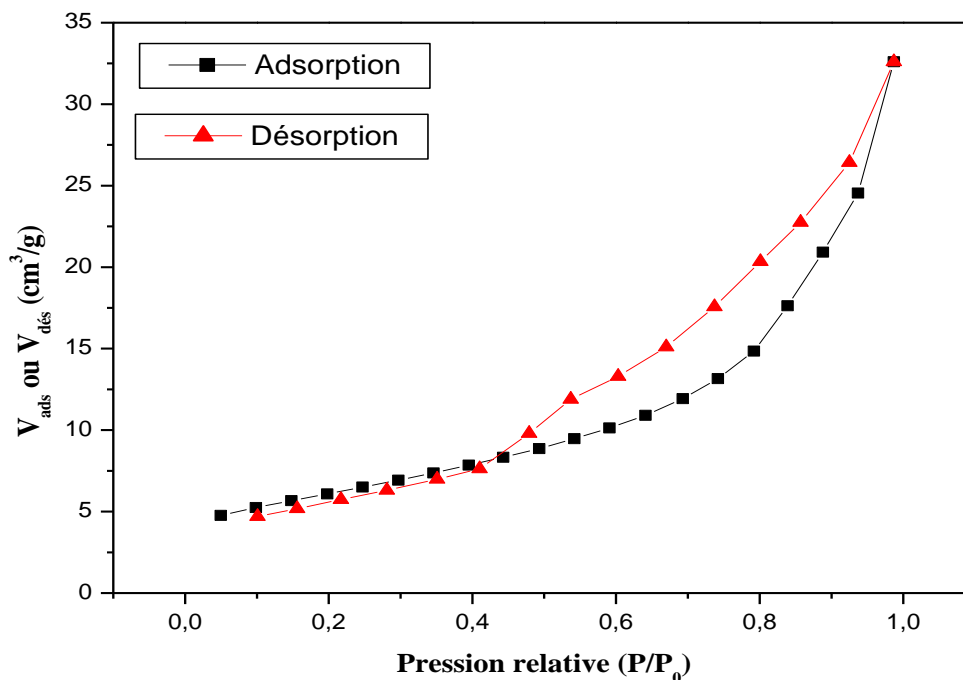


Figure 25 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.

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 H<sub>3</sub>. 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  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  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 26.

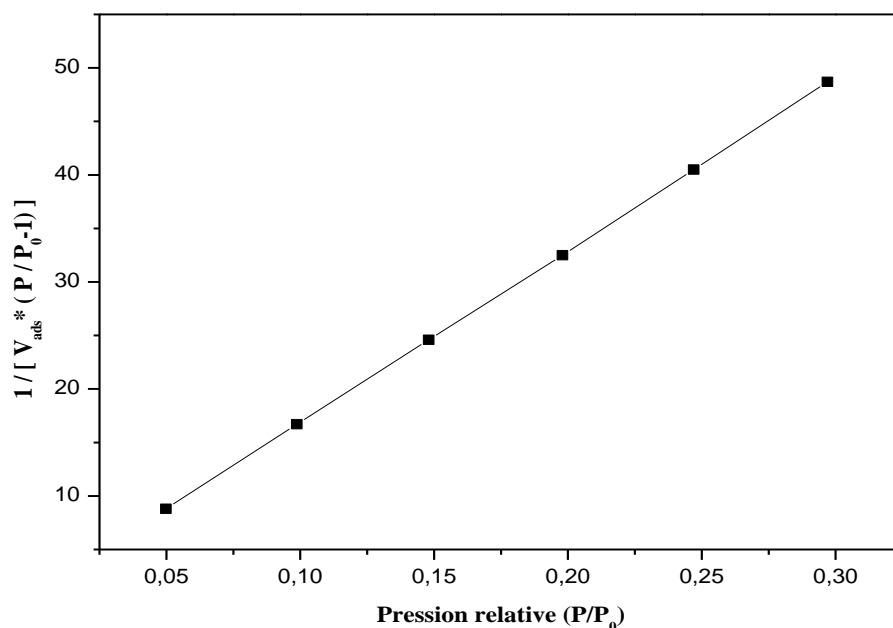


Figure 26 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote

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 10.

Tableau 10 : Résultats du modèle BET.

Absorbant	Pente ( $\alpha$ )	Ordonnée à l'origine ( $\beta$ )	$C$	$V_m$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ d'adsorbant)
FF	161.11	0.7182	225.325	0.0062

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 [87]. Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ( $P/P_0=1$ ), il est habituellement exprimé en  $\text{cm}^3$  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 [88].

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.

Tableau 10 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.

Adsorbant	P/P <sub>0</sub>	Volume poreux total (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
FF	0.98686	0.005042	25.92

La valeur du volume poreux (0.005042 cm<sup>3</sup>/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 [88]:

L'équation de Harkins-Jura :

$$t = \left[ \frac{0.1399}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0.5} \quad (38)$$

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 27.

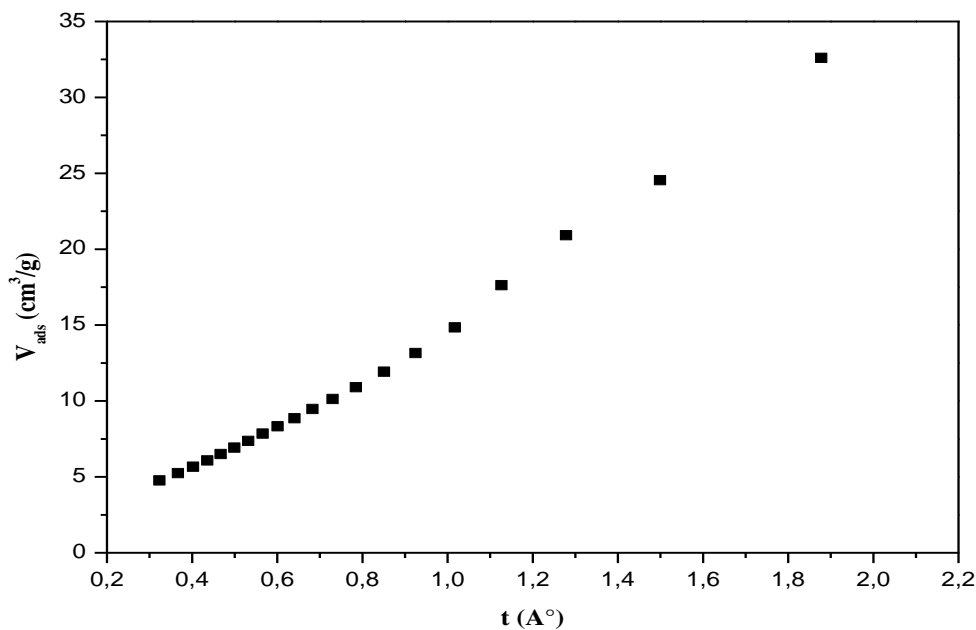


Figure 27 : Diagramme de t-plot.

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  $P/P_0$  [89]. 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  $2A^\circ$ . 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 12 est porté l'ensemble des valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire donnés par Hakins & Jura.

Tableau 12 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.

$P/P_0$	$t$ (Å°)	$V_{ads}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$P/P_0$	$t$ (Å°)	$V_{ads}$ (cm <sup>3</sup> /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 28 la variation de l'épaisseur de la multicouche en fonction des pressions relatives.

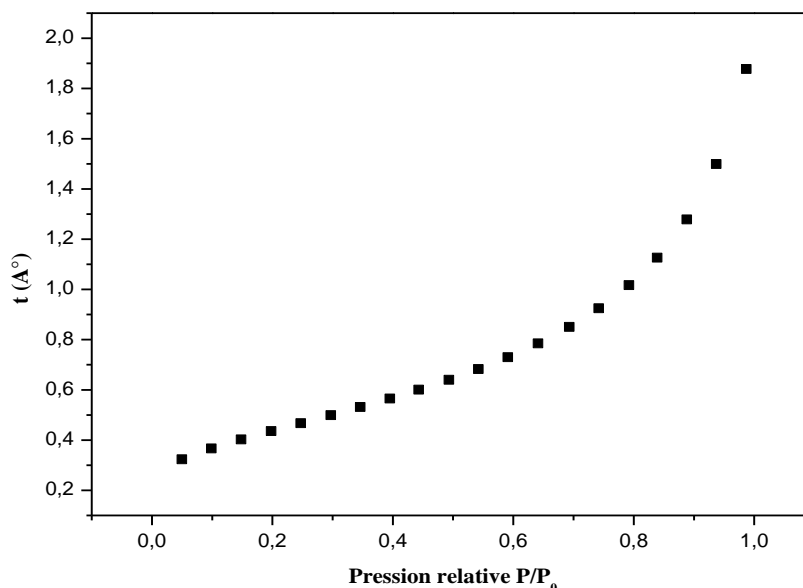


Figure 28 : Variation de l'épaisseur ( $t$ ) de la multicouche.

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 [87].

## 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'adsorbant, température du milieu réactionnel et la masse de l'adsorbant, sur la quantité de RA adsorbée.

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

### II.2.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant RA

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant RA par notre adsorbant (FF) comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre.

L'étude a été réalisée pour des concentrations de (20, 40, 60, 80 et 100 mg/L) en colorant RA, les résultats sont représentés sur la figure 29.

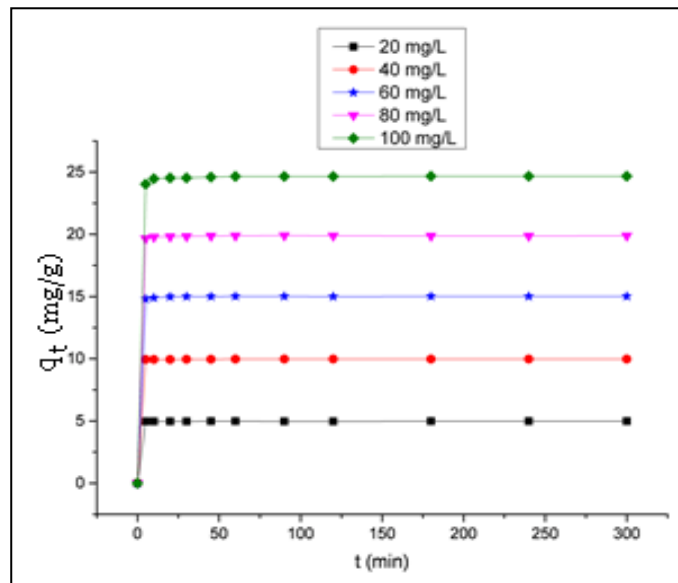


Figure 29: Evolution de la quantité du RA adsorbée en fonction du temps de contact (pH = 6 ; m=0.2g ;  $\omega$ =300trs/min ; T=20°C).

L'analyse des courbes de la figure 29, montre que la vitesse d'adsorption du colorant RA par le phosphate (FF) évolue rapidement pendant les 20 premières minutes, ensuite nous observons une stabilisation. Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre l'adsorbant en solution aqueuse et l'adsorbant fixé par le solide.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption du colorant RA adsorbés, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbat pour le reste de nos expériences à 3 heures.

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 de forces de répulsion entre les molécules du colorant adsorbés et ceux qui se trouvent en solution [89]. La quantité de RA adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [90, 91].

### II.2.2. Influence de la concentration initiale en adsorbat

L'effet de la concentration initiale en adsorbat sur la quantité adsorbée est donné sur la figure 30.

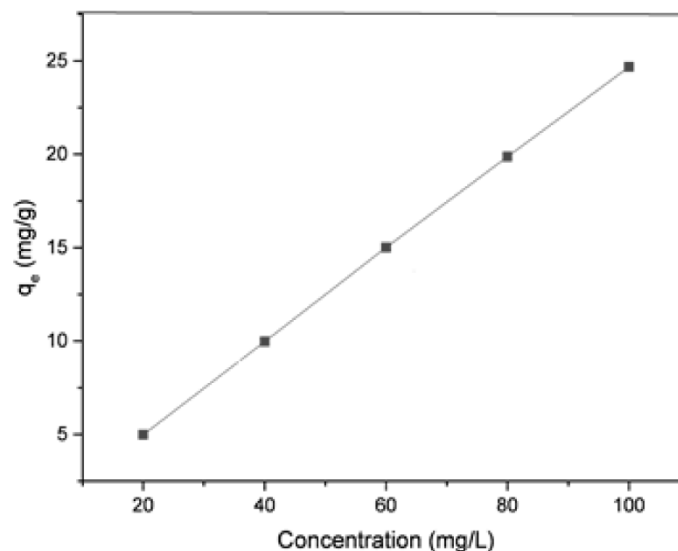


Figure 30 : Influence de la concentration initiale en adsorbat sur la quantité fixée à l'équilibre (m=0,2 g ; t=180 min ; V=50 mL ; pH=6 ;  $\omega$  =300 trs/min ; T=25°C).

Il est évident au regard de la figure 30 que la capacité d'adsorption des phosphates croît avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Donc le taux de saturation n'est pas encore atteint et que le phosphate pourrait adsorber des quantités de colorant RA plus importantes, il aurait fallu augmenter les concentrations pour déterminer le seuil de saturation.

### I.2. 3. Influence de la concentration en phosphate (R (g/L)) sur le taux d'élimination

Nous représentons sur la figure 31, l'évolution du taux d'élimination du colorant RA en fonction de la concentration de l'adsorbant (phosphate FF).

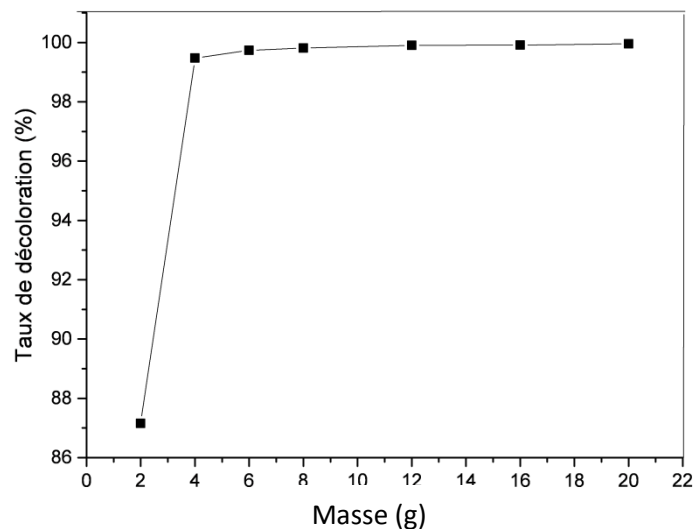


Figure 31 : Evolution de la quantité du RA adsorbé en fonction de la masse de phosphate (pH=6 ;  $\omega=300$ trs/min; T=20°C ; t=180 min ; C=100mg/L).

Nous constatons que le pourcentage d'élimination du colorant RA augmente au fur et à mesure que la masse de phosphate croît jusqu'à 4g/L, ensuite on obtient un palier. Le taux d'élimination maximal (99.471%) est atteint pour une concentration en phosphate de 4 g/L. L'augmentation est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs sur l'adsorbant [92]. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse 4 g/L, il reste presque inchangé 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 du colorant RA sur le phosphate a été menée par la mise en contact de 50 mL de solution de colorant de concentration 100mg/L, avec 0,2 g de phosphate. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 32.

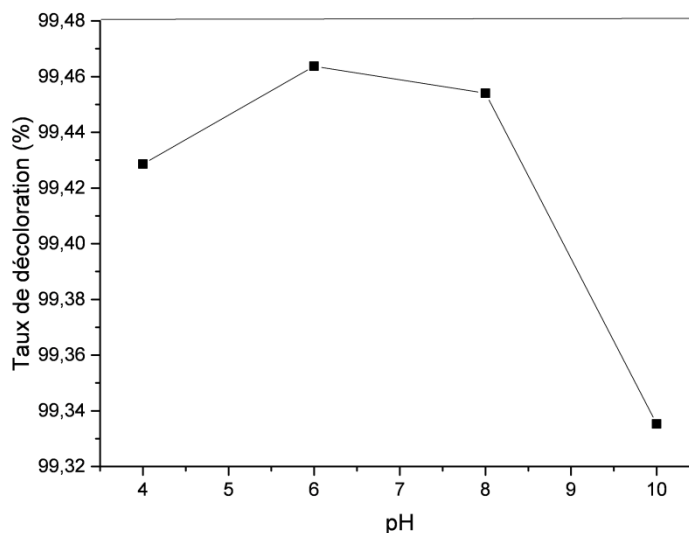


Figure 32 : Evolution de la quantité de RA adsorbée en fonction du pH ( $t_{eq}=180\text{min}$  ;  $T=20^{\circ}\text{C}$  ;  $\omega=300\text{trs/min}$  ;  $m=0,2\text{g}$  ;  $V=50\text{mL}$  ;  $C_0=100\text{mg/L}$ ).

Les résultats obtenus, illustrés sur la figure 32, montrent que le taux d'élimination de RA augmente avec l'accroissement du pH de 4 à 6 ensuite il diminue. Le taux d'élimination maximal (99,464 %) est atteint à  $\text{pH} = 6$ . Les faibles quantités retenues à pH acide ( $\text{pH} = 4$ ) sont probablement dues à l'existence d'une adsorption compétitive entre les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et les cations du colorant sur les sites actifs de l'adsorbant chargés négativement. En l'absence de cette compétition l'adsorption du colorant devient meilleure. Par ailleurs, la diminution de la rétention peut être expliquée par l'excès en ions  $\text{OH}^-$  qui entourent le colorant (cation) par attraction électrostatique ce qui les empêche d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant.

Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer un colorant cationique dépend du pH. En effet à pH élevé, le nombre de sites actifs chargés négativement s'intensifie, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé positivement et la surface de l'adsorbant chargée négativement pouvant être sous forme de carbonates, de phosphates et d'ions hydroxyles  $\text{OH}^-$  de l'apatite.

### II.2.5. Influence de la température

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution [93].

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de RA adsorbée a été réalisée à différentes températures (20, 33, 48 et  $72^{\circ}\text{C}$ ), par la mise en contact de 50 mL de solution



colorante de concentration initiale de 100 mg/L à pH = 6, avec une masse d'adsorbant de 0,2g. La vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 300trs/min.

Sur la figure 33, nous avons représenté le taux d'élimination de colorant RA en fonction de la température du milieu réactionnel.

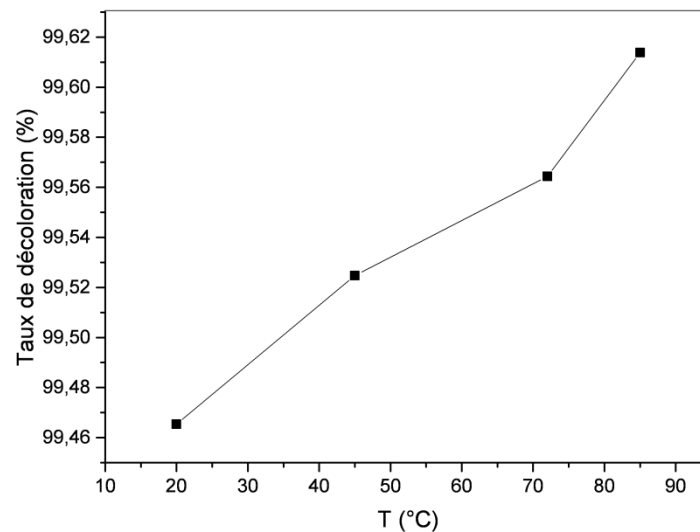


Figure 33 : Influence de température sur l'adsorption du colorant RA

(pH =6 ; m=0.8 g ;  $\omega$ =300trs/min ; t=180min ;  $C_0$  =100mg/L).

L'augmentation de la quantité du colorant RA adsorbée avec l'accroissement de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique. L'augmentation de la température, accroît la mobilité des molécules de colorant et produit un élargissement des pores dans la structure interne de l'adsorbant. Ceci permet aux adsorbats de pénétrer plus loin [94]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupements fonctionnels à la surface adsorbante et les molécules adsorbées, qui devraient augmenter avec l'augmentation de la température. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers les pores, puisque la diffusion est un processus endothermique [46].

### II.2.5.1. Etude thermodynamique

Cette étude permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que la variation de : l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ), pour l'adsorption du colorant RA par les rejets de phosphates naturels. Ces paramètres ont été calculés à partir des relations (23, 24, 29 et 30) et les valeurs sont rassemblées dans le tableau 12.

La constante d'équilibre ( $K_d$ ) du processus d'adsorption est égale à  $q_e/ C_e$ . Les variations de l'enthalpie échangée ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) pour notre adsorbant sont déterminées en portant  $\ln K_d$  en fonction de ( $1/T$ ) (Figure 34).

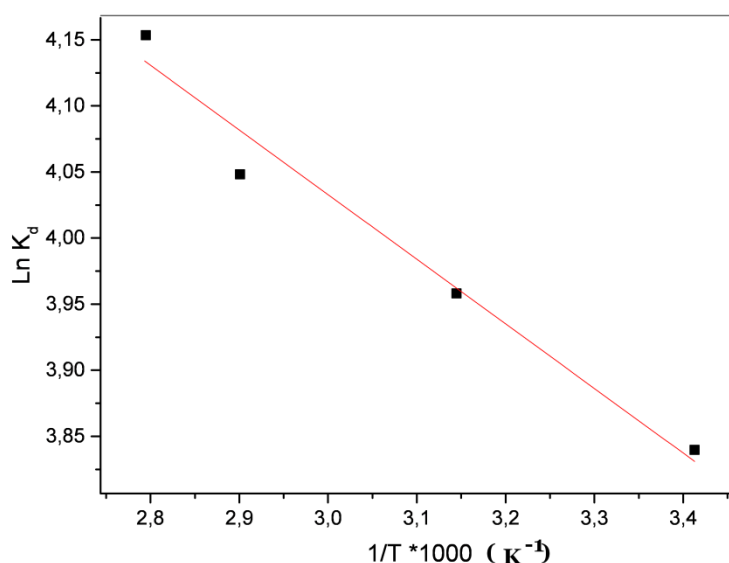


Figure 34 : Variation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$

(pH=6 ; m=0,8g ;  $\omega$ =300trs/min ; t=300min ; t=180 min ;  $C_0$ =100mg/L).

Tableau 13: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

	T (K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
RA	293	5,197	0,049	-9,160
	306			-9,797
	321			-10,532
	345			-11,708

D'après ce tableau, nous constatons que le signe des ( $\Delta H^\circ$ ) obtenues dans l'intervalle de température examiné est positif, ce qui implique que l'adsorption est endothermique.

La valeur de  $\Delta H^\circ$  du colorant RA (5,197 kJ/mol), est inférieure à 50kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  évoque l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour les différentes températures étudiées confirment la nature spontanée du processus d'adsorption.

### II.2.6. 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 dans sur la figure 35.

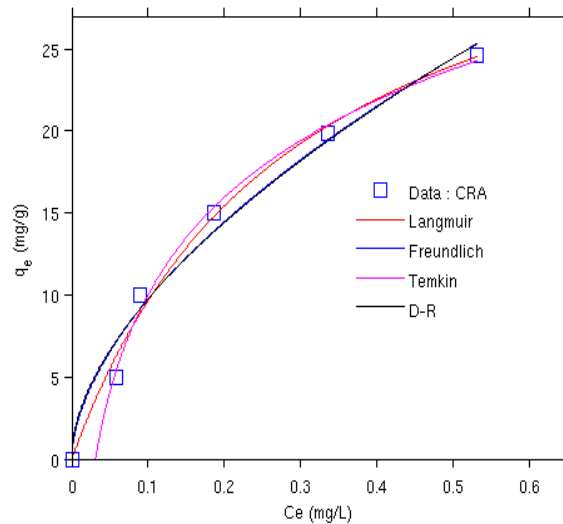


Figure 35 : Modélisation des résultats expérimentaux par les différents modèles

(pH = 6,  $m = 0,2$  g,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 300\text{tr}/\text{min}$ ).

Les constantes de nos modèles sont rassemblées dans le tableau 13.

Tableau 14: Valeurs des constantes des modèles d'isothermes d'adsorption.

Modèle	Paramètre	Valeur	
Langmuir	$R^2$	0,9263	
	$q_m(\text{mg/g})$	35,12	
	$K_L(\text{L/g})$	3,420	
	$R_L$	20 mg/L	0,0144
		40 mg/L	0,0072
		60 mg/L	0,0048
		80 mg/L	0,0036
100 mg/L		0,0029	
RMSE	2,627		
Freundlich	$R^2$	0,9321	
	$K_F(\text{L/mg})$	36,35	
	N	1,754	
	1/n	0,570	
	RMSE	2,330	
Temkin	$R^2$	0,9931	
	A	8,54	
	B	32,26	
	RMSE	4,881	
Dubinin-Radushkevich	$R^2$	0,9749	
	$q_s$	32,02	
	$B_1$	19,95	
	N	0,3	
	RMSE	2,301	

Afin de déterminer le modèle qui décrit mieux le phénomène d'adsorption étudié. Nous avons calculé les constantes de chaque modèle :

Les valeurs de  $R_L$  varient de 0,0029 à 0,0144, ce qui signifie que l'adsorption de RA par notre adsorbant est favorable. Les valeurs de RMSE faibles dans le cas des modèles de Freundlich et Dubinin-Radushkevich que pour les autres modèles. Nous pouvons conclure que l'adsorption de RA par notre adsorbant obéit à ces deux modèles.

D'après les résultats du tableau 14, les valeurs du paramètre 1/n sont inférieures à 1, les isothermes sont alors de type L.

### II.2.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre du colorant RA 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.2.7.1. Modèle cinétique de premier ordre

Dans le tableau 15, sont consignés les paramètres de la cinétique de premier ordre.

Tableau 15: Paramètres de la cinétique de premier ordre

Adsorbat	Concentration (mg/L)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	RMSE
RA	20	9,3512	4,980	4,9735	0,151
	40	5,4449	9,968	9,9609	0,153
	60	0,8748	15,012	14,9908	0,181
	80	4,5697	19,872	19,8396	0,159
	100	4,4842	24,670	24,5591	0,200

#### II.2.7.2. Modèle cinétique de second ordre

Les résultats obtenus en utilisant le modèle cinétique de second ordre pour les différentes concentrations initiales en adsorbat sont regroupés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres de la cinétique de second ordre

Adsorbat	Concentration (mg/L)	$K_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	RMSE
RA	20	4,9318	4,980	5,1115	0,294
	40	8,8510	9,968	10,2410	0,312
	60	13,8012	15,012	15,0481	0,398
	80	18,612	19,872	20,0910	0,449
	100	22,9181	24,670	24,0561	0,810

D'après les résultats obtenus pour les deux modèles cinétiques, on remarque que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en colorant RA. D'autre part, les valeurs RMSE calculées selon le modèle cinétique de premier ordre sont inférieures à

celles calculées selon le modèle cinétique de second ordre donc la cinétique d'adsorption obéit au modèle cinétique de premier ordre.

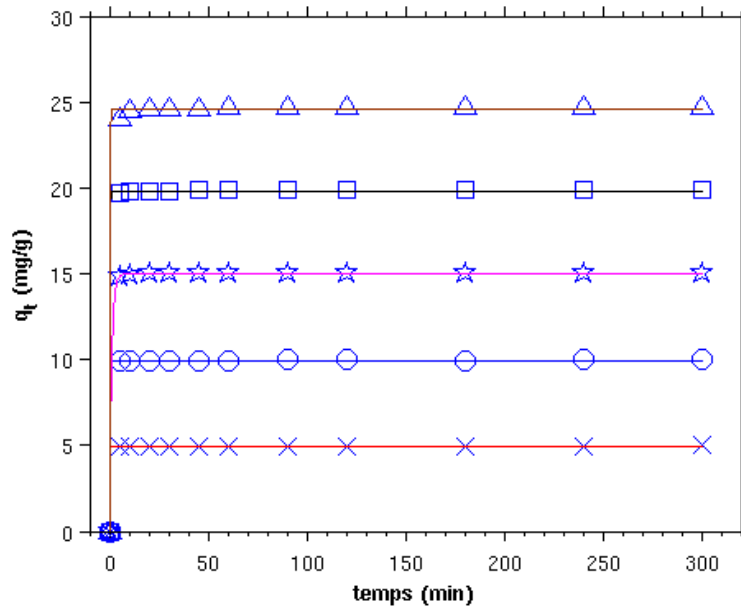


Figure 36 : Représentation du modèle cinétique de 'premier ordre' (m=0,2g ; V=50ml ;  $\omega$  =300tr/min ; pH= 6 et à T=25°C).

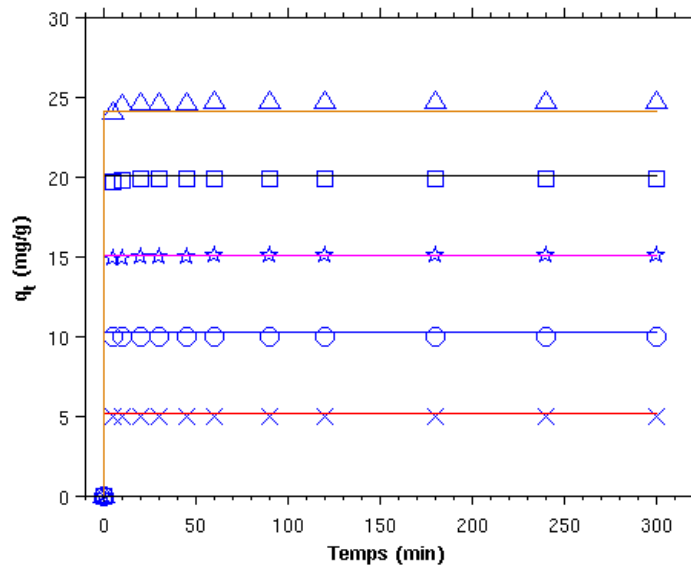


Figure 37 : Représentation du modèle cinétique de 'second ordre' (m=0,2g ; V=50ml ;  $\omega$  =300tr/min ; pH= 6 et à T=25°C).

# CONCLUSION

---

## **Conclusion Générale**

L'objectif principal de notre étude est l'utilisation des rejets de phosphates pour le traitement des effluents contenant des polluants organiques (colorants), dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées. Ces phosphates constituent un rejet d'exploitation des minerais de phosphates largement disponibles en Algérie. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation de notre colorant (Rouge azucryl) par ce matériau en solution aqueuse.

Notre étude a porté sur l'adsorption d'un colorant rouge azucryl basique par des phosphates naturels de granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Elle devrait contribuer à la valorisation de ce type de matériau et évaluer l'efficacité de rétention du colorant par notre adsorbant.

La caractérisation physico chimique effectuée sur l'échantillon de phosphate par différentes méthodes d'analyses a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X, montre qu'il contient de la dolomite comme minéral principal qui peut être responsable de sa coloration (beige) et du carbonate fluoapatite, la fluorapatite, du carbonate hydroxyl-apatite, du quartz et de la calcite comme minéraux secondaires ;
- L'analyse effectuée par spectrométrie Infrarouge a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxyles de l'apatite. Les raies caractéristiques des éléments phosphatés ne sont pas très intenses en revanche les raies de la phase dolomitique sont intenses.
- La mesure texturale par la méthode de B.E.T montre que la forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre adsorbant s'apparente au type II de la classification de l'I.U.P.A.C en raison de l'absence de palier de saturation. La boucle d'hystérésis observée semble qu'elle est de type H<sub>3</sub> qui est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
  - L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre qui est d'environ 20 minutes.
  - L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du rouge azucryl par les rejets de phosphates, a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux de décoloration maximal sont :



- Concentration de la suspension en phosphate R=4 g/L ;
  - pH de la solution = 6
  - Vitesse d'agitation  $\omega=300$  trs/min ;
  - Température du milieu réactionnel T=72°C.
- La modélisation des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné selon le modèle de premier ordre des valeurs RMSE inférieures à celles du second ordre, ce qui signifie que l'adsorption est régie par ce modèle.
  - A partir des valeurs des différents paramètres des modèles mathématiques calculées, les résultats obtenus ont révélé une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par les deux modèles Freundlich et Dubinin-Radushkevich.
  - La valeur de  $\Delta H^0$  calculée (inférieure à 50KJ/mol) et son signe positif, montrent respectivement que l'adsorption est de nature physique et endothermique.

Les signes négatifs des  $\Delta G^0$ , évoquent la nature spontanée du processus d'adsorption.

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 colorant rouge azucryl ou d'autres polluants aussi bien organiques qu'inorganiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] F. BOUDRAHEM « Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale », thèse de doctorat, Université de Bejaia, 2012.
- [2] A. KHALFAOUI « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », thèse de doctorat, Université de MENTOURI Constantine, 2012
- [3] A. HANNACHI, R. GHARZOULI, Y. DJELLOULI TABET « gestion et valorisation des eaux usées en Algérie », Université Ferhat ABBAS Sétif, 2014.
- [4] V.K. GUPT, SUHAS. "Application of low-cost adsorbents for dye removal" – A review. *Journal of Environmental Management* 2313–2342. (2009)
- [5] MOHIT R. SUNKERSETT, IAN. M. GRIMSEY, STEPHEN W. DOUGHTY, JOHN C. OSBORN, PETER YORK, RAYMOND C. ROWE. "The changes in surface energetics with relative humidity of arbamazepine and paracetamol as measured by inverse gas chromatography". *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 219-225. (2001)
- [6] L. ROBERT, " adsorption", *Techniques de l'ingénieur*, vol. J 2-1, (1996).
- [7] N. BARKA, « mémoire de fin d'études Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif » ,université IBN ZOHR, Agadir ,MAROC , (2004)
- [8] E. KOLLER, « Aide- mémoire Génie chimique », DUNOD 2ème Ed, (2004).
- [9] J. C. BOEGLIN, « Inventaire des traitements d'eaux résiduaires », *technique de l'ingénieur*, J3 940.
- [10] NEWCOMBE G., "Adsorption by Carbons, Bottani E.J. and Tascon J.M.D. (ed), Elsevier, *Adsorption from aqueous solutions*": Water purification, ch.26, p.679-709.(2008)
- [11] DABROWSKI A., *Adsorption – From theory to practice*, *Adv. Coll. Int. Sci.* 93, p. 135-224. (2001)

- [12] W.J. WEBER, B.M. VANVLIET, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [13] N.MAOUCHÉ, « Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur Batch par les plans d'expériences », Thèse de doctorat, Bejaia, (2012).
- [14] MONARREZ I. M., « Retention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbes et boises role des matieres organiques ». Paris – Grignon (2004).
- [15] SLEJKO E. L. AND DEKKER M., “Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application” (1985).
- [16] A.DABROWSKI, P.PODKOSCIELNY, Z.HUBICKI AND M. BARCZAK, « Chemosphere», 58, P 1049, (2005).
- [17] 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 Bejaïa, (2007).
- [18] G. MC KAY, M. SOTTERBURN, “journal of water, air, soil pollution”,126-14. (1985)
- [19] C.H.GILES, D.SMITH, “Journal of Colloid and Interface Science”, vol 47, pp 755-765, (1974)
- [20] R. B. MOULAY, « Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois », Thèse de doctorat, Henri Poincaré, Nancy-I, France, (2004)
- [21] M.RICHOU, « Étude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTUROR », thèse de doctorat, Université de Provence, (2007)
- [22] LANGMUIR I., “Journal of the American Chemical Society” 38, 2221-95 (1916)
- [23] R.E.TREYBAL, «Mass transfer operation», 3éme edition, Mcgraw-Hill BOOK Company.
- [24] P.C. HIEMENZ, in: principales of colloid and surface chemistry, Ed., Marcel Dekker, New York, 353-419. (1986)

- [25] M. RAO ET AL., «Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using bagasse and fly ash», *waste Management* 22, 821- 830, (2002)
- [26] P. MOLLE, «Filtres plantes de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore», Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, France, (2003).
- [27] 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).
- [28] CHITOUR C, « Physico-chimie des surfaces », 2ème édition augmentée, OPU, (2004).
- [29] ALOK MITTAL, DIPIKAKAUR, 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)
- [30] WINGENFELDER H.C., FURRER G., SCHULIN R., Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4606-4613. (2005)
- [31] ERRAIS E., « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques », Thèse de doctorat. Université de Strasbourg-France. (2011)
- [32] E. L. COCHRANE ET AL, «A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media», *Journal of Hazardous Materials*, (2006).
- [33] F. A. BATZIAS, D. k. SIDIRAS, «Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems », *Bioresource Technology*, (2007).
- [34] V.C. SRIVASTAVA et al, «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics», *colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects*, vol 272, pp 89-104, (2006).
- [35] S.H. LIN, R. S. JUANG, «Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite», *Journal of Hazardous Materials B*, vol 92, pp315-326, (2002).

- [36] Y. ÖNAL, C. AKMIL, K. BACAR, C.SARICI. OZDEMIR, «Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon», *Journal of Hazardous Materials*, vol 146, pp 194-203, (2007).
- [37] NICOLONI, P. « Gîtologie et exploration minière », Edition Tec&doc, Lavoisier (1990)
- [38] SMIRNOV, V. « Géologie des minéraux utiles. Traduit en français en 1988 ». Edition MirMoscou, 623 p. (1982)
- [39] SLANSKY M. « Géologie des phosphates sédimentaires ». Mém. B.R.G.M. n°114, France,92 p. (1980)
- [40] FISHER, A. GV., JEROME, D. « Geochemistry of minerals containing phosphorus, in environmental Phosphorus Handbook », 141 p – John Wiley and Sons. New York, London, Sydney, Toronto. (1973)
- [41] RAGUIN, E. « Géologie des gites minéraux ». Edition Masson et Cie. (1961)
- [42] STRAATEN, P.V. *Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa*. (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya. ISBN: 0-88955-512-5, pp. 7–24. 338 pp. (2002)
- [43] ABU-EISHAH, S.I., EL-JALLAD, I.S., MUTHAKER, M., TOOQAN, M., SADEDDIN, W. *Int. J. Mineral. Processing*. 31, 115–126. (1991).
- [44] D.N. MISRA, « Reaction of Alizarin red with hydroxyapatite stoichiometry and surface effect. *Colloid and surfaces* », 181-187 pp. (1992)
- [45] N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNAH, L. LAANAB, Y. AIT ICHOU, «Removal of textile dyes from aqueous solutions by naturel phosphate as new adsorbent», *Science Direct El Sevier, Desalination*, vol 235, pp 264-275, (2009).
- [46] N.BARKA, « L'élimination des colorants de synthèses par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », Thèse de doctorat, l'université Ibn Zhor, Maroc, (2008).
- [47] ARCHIVE DE DOCUMENT DE LA FAO, *Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe*, département du développement durable, (2008).
- [48] P. BLAZY, E.A. JDID, « Fragmentation appliquée aux minerais métalliques », *Techniques de l'ingénieur*, (2001).

- [49] A. BENHASSEN, J. TRICHET, J-R DISNAR, H BELAYOUNI, « Étude de l'association organo-minéral (apatite-matière organique) dans des pellets phosphates, cas de bassin de Gafsa Mélaoui-Tunisie» C. R.Geoscience, vol 341, pp 319-326, (2009).
- [50] BEZZI N. « Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled El Hadba Djebel-Onk (Tebessa) ». Thèse de Doctorat. Université FerhatAbbas–Setif, (2005).
- [51] FERPHOS. « Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie) ».Rapport d'expertise géologique. (1993).
- [52] F.BOUDRAHEM « Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale », thèse de doctorat, Université de Bejaia, (2012).
- [53] E.KOLLER « Traitement de pollutions industrielles », (2004).
- [54] L. YU, M. YONG « The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon», J. Environ. Chem. Eng. 2, 220-229. (2014)
- [55] A.K. KUSHWAHA, N. GUPTA, M.C. «Chattopadhyaya Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucuscarota», Journal of Saudi Chemical Society (2011).
- [56] J.A. MOORE, «Chimie organique moderne, travaux pratiques». Université de Delaware, Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, (1975).
- [57] K. MEHDJOUBI, M. BELMIMOUNI,« Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, (2010).
- [58] F. RAMADE , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110. (2000).
- [59] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.

- [60] M. FLANDRIN-BLETTY, «Technologie et chimie des textiles». 2ème Editions CEPADUES, Toulouse, 185. (1991)
- [61] A.D. LAURENT, V. WHATHELET, M. BOUHY, D. JACQUEMIN, E. PERPETE, «Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques». Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 3-4, (2010)
- [62] M. LEMONNIER, M. VIGUIER, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 104-105. (2002)
- [63] G.SIMONT. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile (1982).
- [64] J.GRIFFITHS. Developments in the light absorption properties of dyes—color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [65] J. LEVISALLES, B. CASTRO, P. CAUBERE, M. JOSEFOWICZ, « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 232-235. (1974)
- [66] J.J. DONZE, «Colorants textiles », technique d'ingénieur K350.
- [67] Y. BENDAHEMA, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques », mémoire de magister, université de Tlemcen (2011).
- [68] I. BROSSARD, «Technologie des textiles». 4ème Editions DUNOD, Paris, 254. (1970)
- [69] P. ROBERT, S. JEAN-PIERRE, « Chimie industrielle», 2ème édition, Edition DUNOD (1996).
- [70] S. ELBARIJI, M.ELAMINE, H.AELJAZOULI, H.KABLI, A. LACHERAI, A.ALBOURINE, « Traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels » C.R.chimie 9, pages 1314 - 1321, octobre (2006).



- [71] T.R. WALLACE. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds .Thèse MASTER de genie des sciences de l'environnement, Faculté de Virginie, Institut Polytechnique Juin (2001).
- [72] F.P.VANDESEE, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University, Pays-Bas (2002).
- [73] R. PERRIN., J.P. SCHAREF. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995).
- [74] A.B. DOS SANTOS. Reactive decolourisation of deys by thermophilic anaerobic granularsludge. These Doctorat, Wageningen University (Pay-Bas), 2005.
- [75] A. ANLIKER. Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ. Safety, vol 3, pp 59-74. (1979)
- [76] K.T.CHUNG., G.E. FULK., A.W. ANDREW. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. (1981)
- [77] H. ZOLLINGER. COLOR CHEMISTRY – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y( 1991).
- [78] S.E. MANAHAN, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [79] S. WILLMOTT, B. ALAN, L. JOHN, R. JULIAN «Adversarial planning in complex domains cite seer X beta», Pp 158-169.(1998)
- [80] P.SERVAIS, « La matière organique dans les milieux naturels », Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 49p, (1999).
- [81] M. GOYAL, V.K. RATTAN, D. AGGARWAL, R.C. BANSAL, “Removal of copper from aqueous solutions by adsorption on activated carbons. Colloids and Surfaces A” Physicochemical and Engineering Aspects 190, 229–238. (2001)
- [82] SKOOG, W.HOLLER, « chimie analytique ».
- [83] K. HUNGER, «Industrial dyes: chemistry, proprieties, applications», Edition: WILEY-VCH (2003).

- [84] M HAMDADOU, « Caractérisation petro-mineralogique et sequentielle du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie) », Thèse de Doct. Es Scienc., ENSG Nancy, (1996).
- [85] S.G.DERVEAUX, « Étude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine », Thèse de Doctorat, l'université de Lyon, (2004).
- [86] G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI. Surface area and pore texture of Catalysts. *CatalysisToday* 41, 207-219. (1998)
- [87] F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LIE WELLYN, R.DENOYEL et J.ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », *Technique de l'Ingénieur P1050*.
- [88] S.KORICHI, A.ELIAS, A.MEFTI, « characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation », *Applied Clay Science* 42,432-438, (2009).
- [89] 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).
- [90] B.H.HAMEED, « spent tea leaves : A new non- conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions », *Journal of Hazardous Materials* 161, p 753-759, (2009).
- [91] S.LOWELL, J.E.SHIELDS, « powder surface area and porosity », 3<sup>ème</sup> Edition, Chapman et Hall (1991).
- [92] Z.BOUBREKA, A.KHENIFI, F.SEKRANE, N.BETTAHAR, Z.DERRICHE, « adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide », *Chemical Engineering Journal* 136, 295-305, (2008).
- [93] S.A.LARSON, J.A.WIDEGREN, J.L.FALCONER, J.CATAL. 157-611, (1995).
- [94] A.KHENIFI ; Z. BOUBRKA , F. SEKRANE, « Adsorption study of an industrial dye by an organic clay », *Adsorption* 13,194-158, (2007).

## Résumé

Les colorants, présents dans les rejets de l'industrie textile représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité.

Notre travail a consisté à valoriser les rejets du minerai des phosphates naturels de Djebel Onk dans l'élimination des polluants organiques (Rouge azucryl).

L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du rouge azucryl par le phosphate a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux de décoloration maximal sont : Concentration de la suspension en phosphate  $R=4$  g/L ; pH de la solution de colorant = 6 ; Vitesse d'agitation  $\omega=300$  trs/min ; Température du milieu réactionnel  $T=72^{\circ}\text{C}$ .

La modélisation des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a montré que la cinétique est régie par le modèle de premier ordre.

À partir des valeurs des différents paramètres des modèles mathématiques calculées, les résultats obtenus ont révélé une bonne corrélation entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par les deux modèles Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

La valeur de  $\Delta H$  calculée est inférieure à  $50\text{KJ/mol}$  et positive, ce qui montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique.

**Mots-clés:** Adsorption, Phosphate, colorant textile.

## Abstract

The dyes, present in the rejections of textile industry represent a true danger to the man and his environment, because of their stability and their low biodeterioration.

Our work consisted in developing the rejections of the ore of rock phosphates of Djebel Onk in the organic elimination of the pollutants (Red azucryl).

The study of the influence of some parameters on the capacity of adsorption of the red azucryl by phosphate showed that the favorable conditions for obtaining a maximum rate of discoloration are: Concentration of the phosphate suspension  $R=4$  g/L; pH of the solution of dye = 6; Stirring velocity  $\omega=300$  tr/min; temperature of reactional medium  $T=72^{\circ}\text{C}$ .

The modeling of the experimental values by the various kinetic models showed that the kinetics is governed by the model of first order.

starting from the values of the various parameters of the mathematical models calculated, the results obtained revealed a good correlation between the experimental points and the values predicted by the two models Freundlich and Dubinin-Radushkevich.

The value of the calculated  $\Delta H$  is lower than  $50\text{KJ/mol}$  and positive, which shows that adsorption is endothermic and of physical nature.

**Key words:** Adsorption, Phosphate, textile dye.