

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane MIRA-BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Génie Chimique

***Adsorption des colorants textiles sur le minerai
du phosphate noir de Kef Es Sennoun
(Tébessa. Algérie)***

Présenté par : M^{elle} AMROUCHE Sonia
M^{elle} AROURI Tassadit

Membres du Jury

Présidente M^{me} L. AIT BRAHEM
Examinatrice M^{me} T. IKHLEF
Examineur M^r K. MOUSSACEB
Promotrice M^{me} N. MALEK
Co-promoteur M^r F. AIT MERZEG

Promotion juin 2013



Remerciements

Nous remercions Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

A notre promotrice. M^{me} MALEK NOUARA

Nous avons eu le privilège de travailler parmi votre équipe et d'apprécier vos qualités et vos valeurs. Votre sérieux, votre compétence et votre sens du devoir nous ont énormément marqués. Veuillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines, pour avoir suivie de près notre travail. Ce travail est pour nous l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude.

A notre Co-promoteur AIT MERZEG FARID

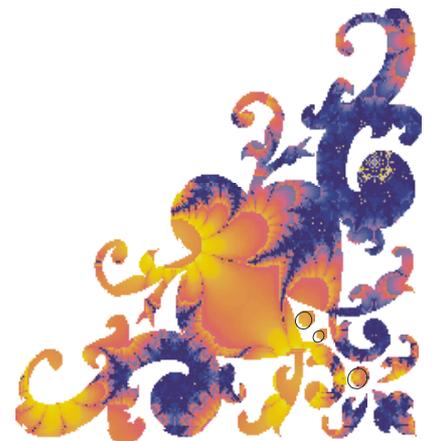
Vous nous avez toujours réservé le meilleur accueil, malgré vos obligations professionnelles.

Vos encouragements infatigables, votre amabilité, votre gentillesse méritent toute admiration.

Nous saisissons cette occasion pour vous exprimer notre profonde gratitude tout en vous témoignant notre respect.

Nous tenons également à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'examiner et de juger notre travail.

Nous remercions tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin afin de réaliser ce travail.





Dédicaces

Je dédie cette modeste contribution

A mes très chers parents

Affable, honorable, aimable : vous représentés pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous mérites pour tous les sacrifices que vous n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accordez santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher frère et mes très chers sœurs

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon très cher fiancé Saada

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme et la lumière de mon chemin.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A mes chers tantes et ma cher cousine sylvia

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

A mes chères ami(e)s

Chafia et Tassadit et leurs familles.

A ma cher collègue Tassadit et toute sa famille.



SONIA



Dédicaces

Je dédie cette modeste contribution

A la mémoire de ma mère :

*Tu nous a quitté, sans nous avertir. Tu es partie pour toujours, hélas !
Tu as laissé derrière toi un grand vide que rien au monde ne peut
combler. Mais les souvenirs de ta bonté, ta bravoure, ton amour
incommensurable pour tous, reste à jamais gravés dans nos mémoires.
Repose en paix maman.*

*A mon très cher papa qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir
ce que je suis, merci.*

A mes sœurs et mes frères

*A mon très cher fiancé, celui qui a été toujours à mes cotés et qui a
toujours cru en mes capacités même dans les moments les plus difficiles.
Ses encouragements et son soutien ont été un réconfort constant. Je te
suis à jamais reconnaissante RAHIM, merci*

*A mes amis (es) Ouarda, Nissa, Souad, Lynda, Asma, Souhila, Fayza,
Alilou.*

*A ma collègue Sonia avec qui j'ai eu le plaisir de partager ce travail ainsi
qu'à toute sa famille*

A toute la promotion Génie Chimique 2013 .



TASSADIT

Liste des tableaux

PARTIE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau I.2 : Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.....	12
Tableau I.3 : composition des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	13
Tableau III.1 : Données de solubilité pour des échantillons choisis de phosphate naturel.....	29
Tableau III.2 : Classification proposée des PN pour l'application directe selon leur solubilité	30

Tableau III.3: ressources et production des phosphates dans les principaux pays du

Monde.....31

PARTIE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau IV.1 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.....45

Tableau IV.2: limites des spectres proche UV et visible.....46

Tableau IV.3 : Valeurs de l'épaisseur de la couche multimoléculaire donnée par De

Boer.....56

Tableau IV.4: Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate bru.....60

Tableau IV.5: La liste des éléments phosphatés.....61

Tableau IV.6: La liste des éléments de la gangue.....62

Tableau IV.7: Analyses chimiques du phosphate noir de Djemi Djema64

Tableau IV.8: Position et identification des bandes observées par IR des

échantillons étudiés.....67

Tableau IV.9: Données du modèle BET.....	72
Tableau IV.10: Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe.....	78
Tableau IV.11: Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich des deux matériaux.....	80
Tableau IV.12: Caractérisation des pores de charbon actif et de phosphate noir de kef Es Sennoun.....	83
Tableau IV.13: Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons.....	84
Tableau IV.14: Absorbance = f (C) à $\lambda_{\max} = 228$ nm pour le jaune réactif.....	86
Tableau IV.15: Valeurs d'absorbance = f (C) à $\lambda_{\max} = 212$ nm pour le rouge directe.....	87
Tableau IV.16: Temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de l'adsorption sur les deux matériaux.....	90
Tableau IV.17: Variation de la concentration résiduaire du colorant jaune basique en fonction du temps de contact à différents concentrations initiales.....	95
Tableau IV.18 : Variation de la quantité adsorbé du colorant jaune basique sur le minéral de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales.....	96

Tableau IV.19: Variation de % de décoloration du jaune basique avec le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales	97
Tableau IV.20 : Variation de la concentration initiale du colorant rouge direct en fonction du temps de contact.....	98
Tableau IV.21 : Variation de la quantité adsorbée du colorant rouge direct sur le minerai de phosphate en fonction du temps de à différentes concentrations initiales.....	99
Tableau IV.22: Variation de % de décoloration du rouge direct avec le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales.....	100
Tableau IV.23: Les constantes K_f et $1/n_f$ de Freundlich, K et Q_m de Langmuir pour les deux colorants sur le phosphate et le charbon actif.....	105
Tableau IV.24: Constantes de vitesse k_2 et quantités adsorbées à l'équilibre (q_e) du colorant sur le phosphate brut.....	108
Tableau IV.25: les valeurs du coefficient de diffusion K_D et R^2 pour différentes concentrations initiales.....	110
Tableau IV.26: Coefficient de distribution externe K_f pour les deux colorants sur le phosphate.....	112

Liste des figures

PARTIE I

SYNTHESE BIBLIGRAFIQUE

Figure II.1 : Type d'adsorption.....	15
Figure II.2 : schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant.....	17
Figure II.3 : Classification des isothermes par Giles et al.....	18
Figure II.4 : Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide.....	21
Figure III.1 : Situation géographique des gisements de Djebel Onk.....	35
Figure III.2 : Structure du charbon actif.....	38

PARTIE II

PARTIE EXPEREMENTALE

Figure IV.1 : Schéma d'un spectrophotomètre à simple faisceau.....	46
Figure IV.2 : Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).....	49
Figure IV.3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC.....	52

Figure IV.4: classification des boucles d’hystérésis selon IUPAC.....	53
Figure IV.5: Représentation schématique de la surface interne et externe d’un Adsorbant.....	55
Figure IV.6: Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l’adsorption de l’azote sur les solides	57
Figure IV.7: Diffractogramme des rayons X du phosphate brut.....	60
Figure IV.8: Diffractogramme de RX des échantillons PB, FG, FI et FF.....	63
Figure IV.9: Diffractogrammes des RX des échantillons PB (a) avant et (b) après lavage.....	64
Figure IV.10: Diffractogramme des RX des échantillons PB (a) avant et (b) après attaque acide (HCl).....	65
Figure IV.11 : Diffractogramme de l’apatite synthétisée.....	66
Figure IV.12: Spectres infrarouges des échantillons (FF, FI, FG, PNB).....	67
Figure IV.13: Isotherme d’adsorption-désorption d’azote par le phosphate noir de Kef Es Senoun.....	69
Figure IV.14: Isotherme d’adsorption-désorption de l’azote par le charbon actif.....	69
Figure IV.15: Courbe BET obtenue à partir de la courbe d’adsorption de l’azote à 77,35 K sur le phosphate noir.....	71
Figure IV.16: Courbe BET obtenue à partir de la courbe d’adsorption de l’azote à 77,35 K sur le charbon actif.....	71

Figure IV.17: Variation de l'épaisseur t de la multi couche de phosphate brut.....	75
Figure IV.18: Variation de l'épaisseur t de la multi couche de charbon actif.....	75
Figure IV.19: Diagramme t-plot de phosphate brut.....	76
Figure IV.20: Diagramme t-plot de charbon actif.....	76
Figure IV.21: courbe t-Plot (partie $0,35 \text{ nm} < t < 0,5 \text{ nm}$) de phosphate noir.....	77
Figure IV.22: courbe t-Plot (partie $0,35 \text{ nm} < t < 0,5 \text{ nm}$) de charbon actif.....	78
Figure IV.23: Transformée de Dubinin-Radushkevich de phosphate brut.....	79
Figure IV.24: Transformée de Dubinin-Radushkevich de charbon actif.....	79
Figure IV.25: Répartition de la surface des pores de phosphate noir en adsorption (méthode BJH).....	81
Figure IV.26: Répartition de la surface des pores de charbon actif en adsorption (méthode BJH).....	81
Figure IV.27: Répartition de volume des pores de phosphate noir en adsorption (méthode BJH).....	82
Figure IV.28: Répartition de volume des pores de charbon actif en adsorption (méthode BJH).....	82

Figure IV.29: Schéma dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....	85
Figure IV.30 : Courbe d'étalonnage du jaune réactif.....	86
Figure IV.31 : Courbe d'étalonnage du rouge directe.....	87
Figure IV.32: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur le phosphate naturel.....	89
Figure IV.33: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur le charbon actif.....	89
Figure IV.34: Variation des pourcentages de décoloration en fonction de la masse du phosphate ($C_0 = 20\text{mg/l}$).....	91
Figure IV.35: Variation des pourcentages de décoloration en fonction de la masse du Charbon actif ($C_0 = 20\text{mg/l}$).....	91
Figure IV.36 : Effet de pH sur l'adsorption du jaune réactif (basique).....	93
Figure IV.37: Effet de pH sur l'adsorption du rouge direct (acide).....	93
Figure IV.38 : Variation de la concentration résiduaire du colorant jaune basique en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales.....	95

Figure IV.39: Variation de la quantité adsorbée du colorant jaune basique sur le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales.....	96
Figure IV.40 : Variation de % de décoloration du colorant jaune basique par le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales.....	97
Figure IV.41 : Variation de la concentration initiale du colorant rouge direct en fonction du temps de contact.....	98
Figure IV.42 : Variation de la quantité adsorbée du colorant rouge direct sur le minerai de phosphate en fonction du temps de à différentes concentrations initiales.....	99
Figure IV.43: Variation de % de décoloration du colorant rouge direct par le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales.....	100
Figure IV.44: Effet de la concentration initiale en colorants sur l'adsorption du rouge direct et du jaune réactif sur le phosphate naturel.....	101
Figure IV.45: Pourcentage de décoloration de colorant jaune réactif en fonction de la granulométrie pour ($C_i = 20 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 8$; $R = 2\text{g/l}$; T_{amb}).....	102
Figure IV.46: Pourcentage de décoloration de colorant rouge direct en fonction de la granulométrie pour ($C_i = 20 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 6$; $R = 2\text{g/l}$; T_{amb}).....	102
Figure IV.47: Isotherme d'adsorption du jaune réactif sur le phosphate.....	104

Figure IV.48: Isotherme d'adsorption du rouge direct sur le phosphate.....	104
Figure IV.49: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo- premier ordre pour le phosphate brut à différents concentration du colorant (rouge Solophenyl).....	106
Figure IV.50: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo-premier ordre pour le phosphate brut à différents concentration du colorant (jaune Drimarene).....	106
Figure IV.51: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle du pseudo-second ordre par le phosphate brut pour différents concentrations en colorant (rouge Solophenyl).....	107
Figure IV.52 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle du pseudo-second ordre par le phosphate brut pour différents concentrations en colorant (jaune Drimarene).....	108
Figure IV.53 : Représentation de la cinétique d'adsorption selon la modèle intra-particulaire pour le phosphate à différente concentration en colorant (jaune Dremarene).....	109
Figure IV.54: Représentation de la cinétique d'adsorption selon la modèle intra-particulaire pour le phosphate à différente concentration en colorant (rouge Solophenyl).....	110

Figure IV.55 : Représentation de la cinétique d'adsorption selon le modèle externe pour le phosphate à différente concentration en colorant (jaune Drimarene).....111

Figure IV.56: Représentation de la cinétique d'adsorption selon la modèle externe pour le phosphate à différente concentration en colorant (rouge Solophenyl).....112

Figure IV.57: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur l'apatite synthétique.....114

Figure IV.58: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur le phosphate noir($R = 2 \text{ g/l}$; T_{amb}).....114

Sommaire

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

PARTIE I

SYNTHESE NIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I GENERALITES SUR LES COLORANTS SYNTHETIQUES

I.1. Introduction.....	3
I.2. Les colorants synthétiques.....	3
I.2.1. Définition.....	3
I.2.2. Utilité	3
I.2.3. Généralités	3
I.2.4. Classification des colorants	4
I.2.4.1. Classification chimique.....	5
I.2.4.2 Classification tinctoriale	7
I.3. Toxicité des colorants synthétiques	9
I.3.1. Toxicité des colorants azoïques	9
I.3.2. Toxicité des triphénylméthanés.....	10
I.3.3. Toxicité des colorants Indigoïdes.....	10
I.3.4. Toxicité des colorants xanthènes	11
I.4.Procédés d'élimination des colorants.....	11

Chapitre II GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

II.1 Introduction.....	15
II.2 Adsorption physique	15
II.3 Adsorption chimique	16
II.4. Les différents processus de transport dans les adsorbants.....	16

II.5 Facteurs influents sur l'adsorption	17
II.5.1 La nature de l'adsorbant	17
II.5.2 La nature de l'adsorbat.....	17
II.5.3 Les conditionsopératoires	17
II.6 Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption.....	18
II.6.1.1 Les courbes de type S.....	19
II.6.1.2 Les courbes de type L.....	19
II.6.1.3 Les courbes de type H.....	19
II.6.1.4 Les courbes de type C.....	19
II.6.2 Modèles d'adsorption.....	20
II.6.2.1 Modèle de Langmuir	20
II.6.2.2Modele de Freundlich.....	22
II.7 Cinétiques d'adsorption	23
II.7.1 Model basé sur la réaction.....	23
II.7.1.1 Cinétique du premier ordre.....	23
II.7.1.2 Cinétique du second ordre	24
II.7.3.2 Modèle de diffusion intra particulaire	24
II.7.3 Model basé sur la diffusion.....	24
II.7.3.1Model de diffusion externe	24
II.7.3.2 Modèle de diffusion intra particulaire	24
Chapitre III GENERALITES SUR LES ADSORBANTS	
III.1 Introduction	26
III.2 Généralités	26
III.2.1Historique	26
III.2.2Origine et formation des gisements du phosphate	27
III.2.3 Caractéristiques générales des phosphates	27
III.2.3.1 Caractéristiques pétrographiques	27

III.2.3.2. Caractéristiques minéralogiques	27
III.2.4. Nature et composition du minerai des phosphates naturels	28
III.2.5. Classement des phosphates.....	28
III.2.6. Solubilité du phosphate.....	29
III.2.7. Surfaces spécifiques des phosphates.....	30
III.2.8. Industries des phosphates.....	30
III.2.9. Les gisements de phosphate dans le monde.....	31
III.3. Domaines d'utilisations des phosphates.....	32
III.4. Présentation des gisements de phosphate algérien.....	33
III.4.1. Aperçu sur la production du phosphate algérien	33
III.4.2. Aperçu sur le gisement de Djebel Onk.....	33
III.4.2.1. Aperçu géologique.....	33
III.4.2.2. Situation géographique de Djebel Onk.....	34
III.4.2.3. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk.....	34
III.4.2.4. Caractéristiques du minerai de phosphate de Djebel Onk.....	36
III.4.3. Présentation des phosphates de Kef Es Sennoun.....	37
III.4.3.1. Extension et épaisseur de la couche productive.....	37
III.4.3.2. Composition lithologique.....	37
III.5. Le charbon actif.....	38
III.5.1. Propriétés physiques et chimiques.....	38
III.5.2. Utilisation du charbon actif.....	39
III.6. L'apatite synthétiques :.....	39
III.6.1. Le pouvoir adsorbant d'apatite en solution aqueuse.....	40
Chapitre IV ADSORPTION DES COLORANTS TEXTILES	
IV.1. Introduction	42
IV.2.1. Matériels et réactifs.....	42
IV.2.1.1. Matériel utilisés.....	42

IV.2.1.2 Produits.....	43
IV.2.1.2.1 Les adsorbats (Colorants textiles)	43
IV.2.1.2.1.1 Le Rouge Solophenyl (Colorant direct ou substantif) :	43
IV.2.1.2.1.2 Le Jaune Drimarene (Colorant réactif).....	43
IV.2.1.2.2 Les adsorbants	43
IV.2.2. Préparation des échantillons	44
IV.2.2.1 Le phosphate brut et les fractions granulométriques	44
IV.2.2.2 Apatite synthétique	45
IV.2.2.3 Traitement chimique du phosphate brut.....	45
IV.2.2.4 Méthodes de caractérisation.....	46
IV.2.2.4.1.Spectrophotométrie UV/Visible.....	46
IV.2.2.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)	48
IV.2.2.4.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	49
IV.2.2.4.4 Caractérisation texturale.....	50
IV.2.2.4.4.1 Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35 K.....	50
IV.2.2.4.4.2 Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux.....	53
IV.2.3.Résultats et discussions.....	60
IV.2.3.1Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés.....	60
IV.2.3.1.1Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX).....	60
IV.2.3.2 Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	66
IV.2.3.3Caractérisation texturale.....	68
IV.2.3.3.1 Détermination de la surface spécifique.....	70
IV.2.3.3.2 Détermination du volume poreux total.....	74
IV.2.3.3.3Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes.....	74

IV.2.3.3.4 Détermination du volume microporeux.....	78
IV.2.3.3.5 Détermination de la distribution poreuse.....	80
IV.2.3.2 Adsorption des colorants textiles.....	84
IV.2.3.2.1.Paramètres étudiés.....	84
IV.2.3.2.2. Protocole expérimental.....	85
IV.2.3.2.3Préparation des solutions.....	85
IV.2.3.2.4 Détermination de λ max	86
IV.2.3.2.5 Courbes d'étalonnage de l'appareil.....	86
IV.2.3.2.6 Méthode d'analyse.....	87
IV.2.3.2.7Résultats et discussions des tests d'adsorption.....	88
IV.2.3.2.7.1 Adsorption par les phosphates naturels (brut et fractions granulométriques) et comparaison avec le charbon actif.....	88
IV.2.3.2.7.1.1Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption des deux colorants.....	88
IV.2.3.2.7.1.2Isotherme d'adsorption.....	103
IV.2.3.2.7.1.3 Adsorption des colorants textile sur l'apatite synthétique.....	112
CONCLUSION GENERALE.....	115
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXE	

Introduction Générale

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie...), elle a en contrepartie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voir à long terme pour notre survie.

Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème.

Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

Parmi les industries qui utilisent de l'eau en quantité importante, on trouve l'industrie du tannage et du textile, où elle est utilisée essentiellement dans la teinture et la finition.

Les rejets de l'industrie du textile sont connus par leur coloration intense, la présence des colorants est un problème inévitable, dû au taux d'épuisement des bains de teinture qui ne sont jamais à 100%. Un certain pourcentage reste toujours dans l'effluent. Et puisque la moindre quantité présente dans l'effluent est automatiquement perçue par l'œil humain, une décoloration totale de ces effluents avant de les rejeter dans le milieu naturel est nécessaire.

L'objectif primordial des industries, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants, l'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répondues.

Les phosphates, en particulier de type apatitique qui forment la quasi-totalité des minerais phosphatés, ont des propriétés physico-chimiques et texturales très variées. Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques de différentes tailles. Des études récentes ont montré que ces matériaux à l'état naturel ou synthétique peuvent éliminer des composés organiques présentes dans les eaux usées [1, 2,3].

Dans ce travail, nous avons essayé d'évaluer l'efficacité d'élimination des colorants présents dans les effluents des usines textiles et de la tannerie par adsorption sur les phosphates naturels en prenant le charbon actif comme solide de référence, L'étude a porté sur l'élimination de deux colorants en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction. Ainsi, notre travail comporte cinq chapitres :

Chapitre I : Traite la théorie des colorants synthétiques.

Chapitre II : est consacré aux généralités sur l'adsorption.

Chapitre III :Présentera des généralités sur le phosphate naturel et le charbon actif.

Chapitre IV : Comporte les matériels et méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et les produits utilisés, les méthodes de caractérisation des adsorbants et les protocoles expérimentaux utilisés.

Chapitre V : Dans ce chapitre on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :

- La caractérisation des phosphates :
 - La diffraction aux rayons X (DRX)
 - La spectroscopie infrarouge (IR)
 - L'analyse structurale (BET)
- L'adsorption des colorants textiles (jaune réactif et le rouge direct).

Enfin, nous terminerons cette étude par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives.

I.1. Introduction

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [4].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [5,6].

I.2. LES COLORANTS SYNTHETIQUES

I.2.1. Définition : Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

I.2.2. Utilité : Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes. En effet les denrées alimentaires sont appétissantes car très colorées. Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments. On consommerait avec réticence des aliments de couleur inhabituelle (poulet bleu, frites vertes, viande jaune), alors que le goût lui resterait le même.

Les colorants ont parfois une utilité autre que commerciale comme le caroténoïde qui est transformés en vitamine A1. La tartrazine stabilise la vitamine C dans les boissons. Les couleurs sombres font office d'écran solaire et protègent les éléments photosensibles.

Le marché des colorants alimentaires représente plusieurs milliards de francs ce qui montre bien l'importance des colorants dans notre alimentation.

I.2.3. Généralités : Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un

électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires.

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [7].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante[94].

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

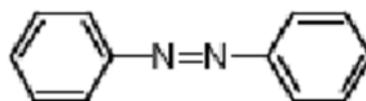
Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

I.2.4. Classification des colorants

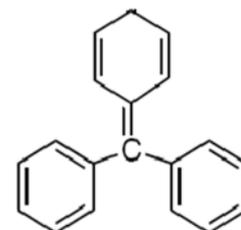
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.4.1. Classification chimique : Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

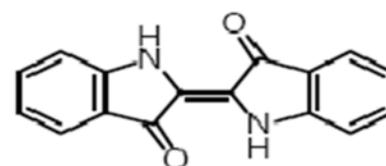
➤ **Les colorants azoïques :** Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [9,10]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau.



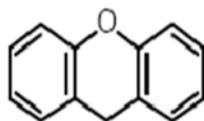
➤ **Les colorants triphénylméthanés :** Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton.



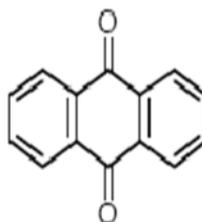
➤ **Les colorants indigoïdes :** Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [11-13].



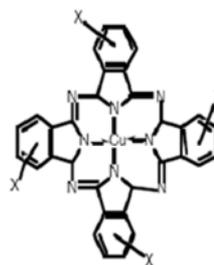
➤ **Les colorants xanthènes** : Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [14,15].



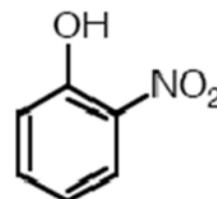
➤ **Les colorants anthraquinoniques** : Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



➤ **Les phtalocyanines** : Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



➤ **Les colorants nitrés et nitrosés** : Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I.2.4.2 Classification tinctoriale : Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

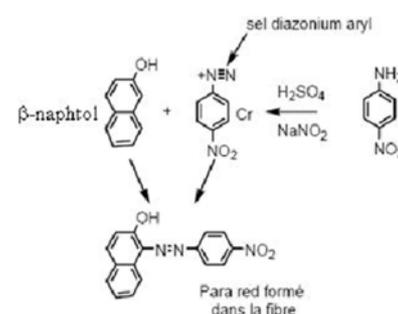
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons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

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

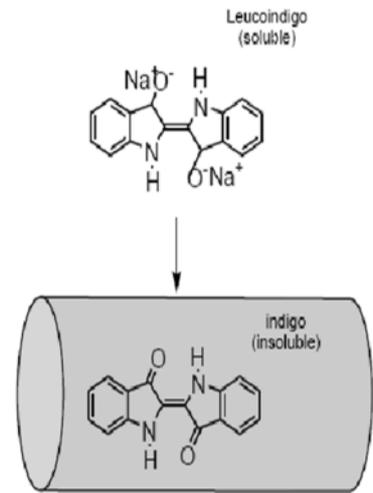
➤ **Les colorants développés ou azoïques insolubles :**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



➤ **Les colorants de cuve :** Les colorants de cuve sont

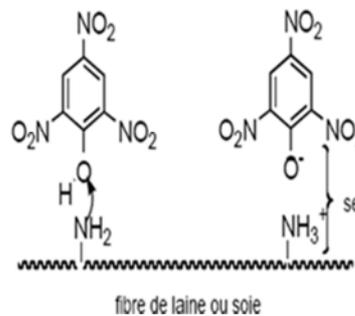
insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo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



➤ **Les colorants réactifs :** Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus

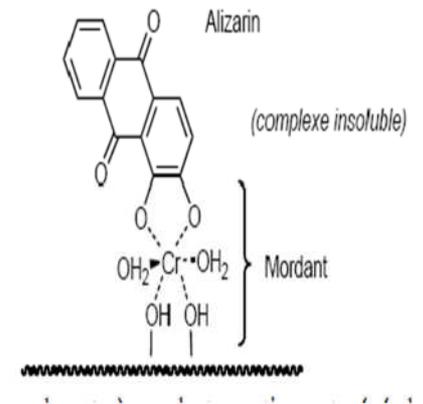
essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

Les colorants directs : Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.



➤ **Les colorants à mordants** : Les colorants à mordants

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 dispersés** : Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et

sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.3. TOXICITE DES COLORANTS SYNTHETIQUES

I.3.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [5]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azogène des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [9].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [16].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [9,17-20].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [21] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [17]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [5]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [17,21].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [21], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/l en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.3.2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [18,22]. Fernandes et al. [23], Rao [24] et Culp et al. [25] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [26] ou levure avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [22].

Dans le cas de la verte malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [25]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [29]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [30]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

I.3.3. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée [31]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [32]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions

graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [33–35]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [36,37]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [38] et une toxicité à court terme chez le porc [39].

I.3.4. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [40-45]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [46] et Hawkins et al. [47,48] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [49].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photoxydation légère dépendante [50], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [51,52]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

I.4.Procédés d'élimination des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement, ceci est dû en grande partie à leur degré de fixation aux fibres cellulosiques.

Tableau I. 2 : Estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile [105].

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

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Dans le tableau I.3, sont représentées les différentes méthodes de dépollution d'effluents textiles [106].

Tableau I.3 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [107].

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Chaux, FeCl ₃ , polyélectrolyte.	-Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	-Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	Carbone activé , Silice	-réduction efficace de la couleur -technologie simple -faible cout d'utilisation Pour certains adsorbants	-investissement et cout de fonctionnement élevés. -lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible. -Sélectif. -Formation de boue.

<p>Oxydation Chimique</p>	<p>Ozone</p> <p>Réactifs de Fenton</p> <p>Chloration</p>	<p>-Traitement de gros volumes</p> <p>-Diminution nette de la Chloration</p> <p>-Décoloration rapide et efficace</p> <p>-Opération simple</p> <p>-oxydant puissant</p>	<p>- Investissement et coût de fonctionnement très élevés</p> <p>-Efficacité limitée pour certains colorants</p> <p>-Produits d'oxydation inconnus</p> <p>-Coût élevé</p> <p>-Produits d'oxydation inconnus</p> <p>-Formation de sous-produits de chloration (cancérogènes)</p>
<p>Réduction Chimique</p> <p>Procédés Biologiques</p>	<p>Chlorure d'étains, hydrosulfite</p> <p>Aérobie</p> <p>Anaérobie</p>	<p>-Décoloration efficace des azoïques</p> <p>-Approprié pour les colorants Insolubles</p> <p>-Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction</p> <p>-Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site.</p>	<p>-Formation d'amines aromatiques</p> <p>-Dégradation incomplète</p> <p>-Spécifique à certains colorants</p> <p>-Décoloration variable</p> <p>-Grandes quantités de boues générées</p> <p>-Besoins énergétiques Importants</p> <p>-Produits de dégradation inconnus</p> <p>-Beaucoup de produits toxiques non dégradés</p> <p>-Nécessite de grands réservoirs d'aération</p>

II.1 Introduction

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [53]. Ainsi, l'adsorption est utilisée pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides. L'adsorption est donc la rétention à la surface des adsorbants, des molécules ou ions présents dans la phase aqueuse.

Elle peut se produire sur la matière organique (charbon actif), les argiles, les phosphates, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer et dans une moindre mesure, sur la silice (minéraux primaires du sol) [54].

Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et la concentration [55]. Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorptions peuvent être distinguées : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

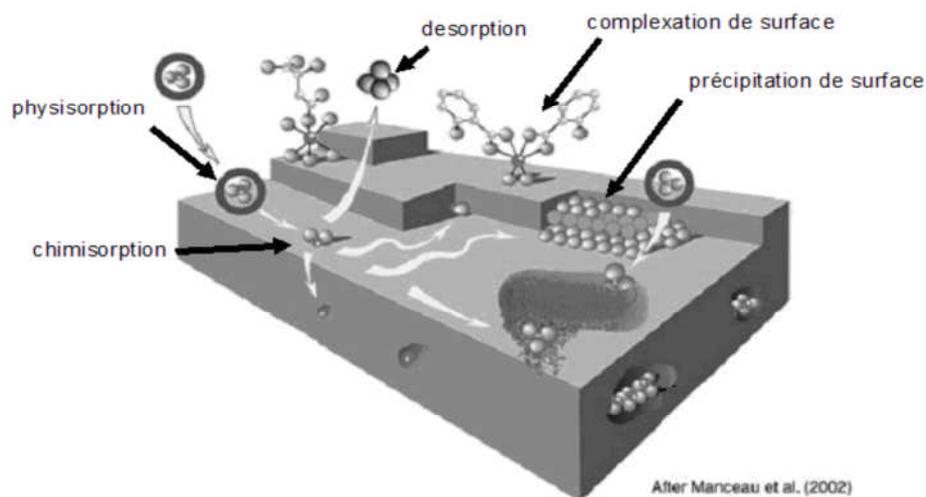


Figure II.1 : Type d'adsorption

II.2 Adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu des forces de liaisons faibles du type Van Der Waals similaires à celles impliquées dans la liquéfaction d'un gaz ou des forces d'interactions électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules

de l'adsorbat. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mol et offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour l'étude de la texture des solides par adsorption. La physisorption :

- S'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent structurel sur la surface ;
- Peut conduire à une couverture de la surface par adsorption en mono ou multicouches. Donc les pores peuvent être remplis par les particules de fluide adsorbées.
- Est entièrement réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption ;
- Est caractérisée par le fait que les molécules d'adsorbat peuvent se fixer sur toute la surface de l'adsorbant et ne se limite pas à des sites particuliers [56, 57].

II.3 Adsorption chimique

La chimisorption, fut initialement proposé par le chimiste américain Irving Langmuir en 1916, dans la chimisorption, l'adsorbat est lié à l'adsorbant par des forces ioniques ou covalentes, très semblable à celles impliquées dans les liaisons entre atomes au sein d'une molécule. Dans ce type de processus, une liaison de la molécule est rompue pour former d'autre liaison chimique entre les fragments moléculaires et adsorbant, du fait de la formation de liaisons chimique [56].

La chimisorption est caractérisée principalement par des énergies d'interaction élevées qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. La chimisorption est restreinte, au plus, à une monocouche d'adsorbât liée à la surface et les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface, ce qui est un facteur important. Ce type d'adsorption est défini par un équilibre adsorbat-adsorbant long à atteindre et la quantité adsorbée augmente avec la température [58,59].

II.4. Les différents processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes :

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;

- Transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores [54].

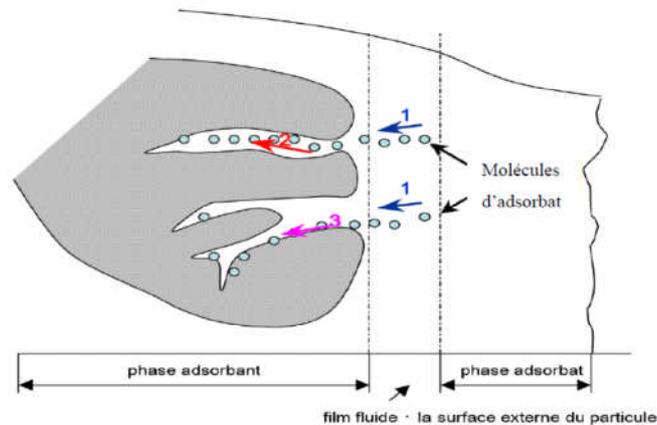


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain de l'adsorbant

II.5 Facteurs influents sur l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

II.5.1 La nature de l'adsorbant [60] :

- Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouve à sa surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendres

II.5.2 La nature de l'adsorbat[61] :

- Sa masse moléculaire ;
- Sa polarité ;
- Sa solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature des groupement fonctionnels (acide ou basique) ;

II.5.3 Les conditions opératoires [62] :

- La concentration en adsorbant et en adsorbat ;
- La température de la solution ;

- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat ;
- La vitesse d'agitation ;

II.6 Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbat ainsi que les conditions opératoires. La présentation de l'isotherme d'adsorption donne la quantité de substance adsorbée par le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit d'une source d'informations essentielle pour expliquer comment ce fait l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat et pour optimiser l'utilisation du solide.

La classification des isothermes d'adsorption en phase aqueuse la plus utilisée, a été proposée par Giles et al. [63, 64, 65, 66] (Fig. II.3)

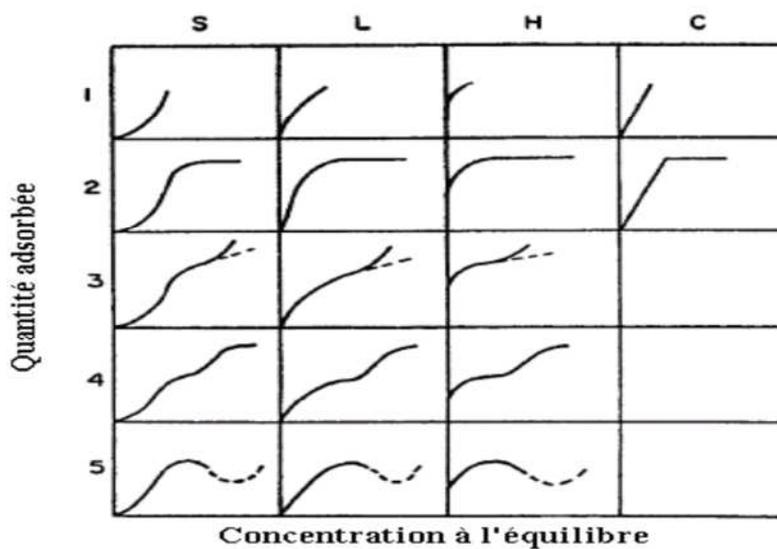


Figure II.3: Classification des isothermes par Giles et al. [63]

Quatre classes principales sont identifiées, elles sont basées sur la configuration de la partie initiale de l'isotherme : classe S, L, H et C. Les sous-groupes sont liés au comportement du système et aux concentrations élevées.

II.6.1.1 Les courbes de type S

Les courbes de type S sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît.

L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale. Ceci conduit à une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [66, 67].

II.6.1.2 Les courbes de type L

Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [65, 66].

II.6.1.3 Les courbes de type H

Les isothermes de type H (highaffinity) sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur des substrats constitués de régions cristallisées, séparées par des régions amorphes poreuses ou encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption se déroule [68, 69].

II.6.1.4 Les courbes de type C

La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque

l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat [67]. Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue [66].

II.6.2 Modèles d'adsorption

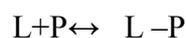
L'un des objectifs poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de rendre compte de la forme des isothermes. Pour cela, différents modèles ont été proposés dans la littérature, les plus utilisés sont :

II.6.2.1 Modèle de Langmuir

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

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

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 sur la surface de l'adsorbant. [70,71]



Où : L : représente une molécule d'adsorbat et P un site d'adsorption.

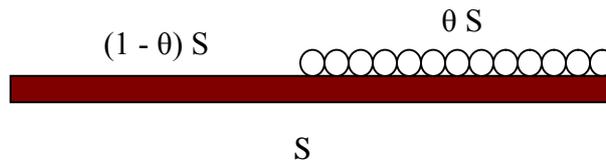


Figure II.4 : Représentation schématique du recouvrement mono moléculaire de la surface d'un solide.

Soit S la surface du solide et θ le taux de recouvrement de l'adsorbant. La vitesse d'adsorption du soluté est proportionnelle à la surface du solide inoccupée et à la concentration en adsorbant.

$$\text{On écrit : } \frac{d\theta}{dt} = K_a \cdot C_e \cdot (1 - \theta) \cdot S$$

L'équation donnant la variation du taux de recouvrement des sites d'adsorption en fonction du temps lors de la désorption s'écrit : $\frac{d\theta}{dt} = K_d \cdot \theta \cdot S$

K_a et K_d représentent les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

A l'équilibre, la vitesse des molécules adsorbées et désorbées est identique, ce qui nous permet d'écrire : $K_a \cdot C_e \cdot (1 - \theta) \cdot S = K_d \cdot \theta \cdot S$

L'équation ci-dessus se réarrange comme suit : $K_a \cdot C_e - K_a \cdot C_e \cdot \theta = K_d \cdot \theta$

$$\text{D'où : } \theta = \frac{K_a \cdot C_e}{K_d + K_a \cdot C_e} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Avec : $K_L = \frac{K_a}{K_d}$ le coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir

$$\text{Or } \theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m} \text{ Donc } q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Où : q_e = quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_m = quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

C_e = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

x = quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m = masse de l'adsorbant (g).

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e}$$

II.6.2.2 Modele de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes et en solutions diluées ; elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentales sont acquises.

Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide, supposition peut être plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

Freundlich a constaté que la variation de la tension superficielle de l'adsorbant est fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Donc :

$$\sigma = \sigma_0 - \theta \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

σ : tension superficielle de l'adsorbant ;

σ_0 : tension superficielle de la surface recouverte du soluté ;

n : constante caractéristique du couple adsorbant-adsorbant;

θ : taux de recouvrement de l'adsorbant.

La dérivée de l'équation précédente conduit à : $\frac{d\sigma}{dC} = - \theta \cdot \frac{1}{n} \cdot C_e^{\frac{1-n}{n}}$

On remplace $\frac{d\sigma}{dC}$ dans l'équation de Gibbs : $\Gamma = k \cdot \frac{C}{R.T} \frac{d\sigma}{dC}$

Avec Γ concentration superficielle en mol/cm²

On aura : $\Gamma = - k \cdot \frac{C}{R.T} \frac{\theta}{n} C_e^{\frac{1-n}{n}}$ D'où $q_e = \frac{x}{m} = K_{F..} C_e^{\frac{1}{n}}$

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 sa forme linéarisée comme suit [69] :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Il a été rapporté par R.E Treybal[73,74] que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est 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.

II.7 Cinétiques d'adsorption

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

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [66,75]. Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types : Les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion [76].

II.7.1 Model basé sur la réaction

II.7.1.1 Cinétique du premier ordre [75] : L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre. L'équation différentielle

s'exprime comme suit : $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$

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

La valeur de q_t en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante : $q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$

Avec : V : Volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

C_t : Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé conduit à : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

Les valeurs de k_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t.

II.7.1.2 Cinétique du second ordre : La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo- second ordre et son équation différentielle s'écrit [76]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad k_2 : \text{constante de vitesse de second ordre (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}.$$

L'intégration de cette équation entre 0 et q_t pour le temps de contact adsorbant- adsorbé et la quantité adsorbée respectivement conduit à : $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$

La droite obtenue en portant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t permet de déterminer q_e et k_2 .

II.7.3 Modèle basé sur la diffusion

II.7.3.1 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 [77] : $\ln \frac{c_t}{c_0} = -K_f \cdot \frac{A}{V} t$

Avec : K_f Coefficient de distribution externe (cm.s^{-1}) (Notons que K_f est déterminé en traçant

$\ln \frac{c_t}{c_0}$ en fonction de t)

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

II.7.3.2 Modèle de diffusion 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 : [78]

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C$$

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

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 différents étapes du processus.

La première portion de la droite est attribuée à la diffusion de l'adsorbat 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 la droite décrit une adsorption graduelle où la diffusion intraparticulaire dans le macro, méso et micro pore est l'étape limitante. Un troisième segment de droite peut apparaître. Ce dernier est attribué à l'établissement d'un équilibre (la diffusion intra-particulaire est terminée).

III.1. Introduction

L'industrie minière qui se base sur l'extraction et le traitement des différents minerais influe beaucoup sur le rythme et l'efficacité du développement de l'économie nationale. Parmi ces minerais, les phosphates qui sont en général des dépôts sédimentaires sous forme d'apatite du fluor ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$), de l'hydroxyle ou du carbone occupent une place prépondérante. Ils se trouvent une large utilisation dans divers domaines, notamment dans l'industrie des engrais et la fabrication de l'acide phosphorique, qui constitue 80 à 90% de la consommation mondiale des phosphates. D'autres secteurs, tels que : l'industrie des peintures, les céramiques, le traitement des eaux, les produits cosmétiques et pharmaceutiques [82].

L'Algérie, dispose de réserves importantes en phosphate, grâce aux différents gisements de Djebel Onk. En effet, elle produit annuellement 2.3 à 2.5 millions de tonnes de produits marchands titrant 28 à 35% P_2O_5 . L'horizon productif est constitué par les phosphates de couleur claire, brune-beige, et par des phosphates sombres, gris-noir, ou bien par la superposition d'une couche de phosphate noir à matière organique responsable de sa pigmentation, et qui constitue le minerai originel, non oxydé. Cette relation d'oxydation entre les deux types de phosphate est confortée par le fait que l'on retrouve dans les deux couches, les mêmes types de microfaciès, différenciables par la granulométrie des éléments phosphatés, leur pourcentage, la nature et le pourcentage du ciment et/ou de la matrice [82].

III.2. Généralités

III.2.1. Historique

L'intérêt pour la nature des minéraux utiles est apparu chez l'homme, il y a longtemps, à l'aube de la préhistoire de l'humanité, mais de tout temps et chez tous les peuples le développement de la géologie n'a connu son essor que lorsque cette science s'est trouvée intimement liée aux besoins de la société humaine.

En 1669, un Alchimiste de Hambourg, Henning Brandt découvrit une extraordinaire substance. Le hasard de patients travaux, orientés vers la recherche de la pierre philosophale, l'avait mis en présence du phosphore¹. Ce mot fut rapidement adopté pour désigner un corps mystérieux, capable de luire dans l'obscurité et de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

¹Phosphorus « qui porte la lumière », nom que les anciens grecs avaient donné à l'étoile du matin.
Phos=lumière et phrein=porter

En 1769, Scheele montra que le phosphore est un constituant de l'os, et dès l'année suivante, il mit au point un procédé de préparation.

A partir de la fin de XVIII^{ème} siècle, le phosphore joua un rôle essentiel dans le développement de l'industrie et de l'agriculture. Dans le même temps l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie.

Un synchronisme heureux semble s'être établi entre l'apparition et l'explication de nouveau besoin de découvertes de nouvelles ressources et la possibilité de leur faire subir divers traitements pour les rendre plus efficaces.

Des explorations et prospections font découvrir d'immenses gisements de phosphates que l'industrie chimique transforme en une gamme de produits dont l'agriculture tire un profit grandissant [80].

III.2.2. Origine et formation des gisements du phosphate

Les phosphates naturels tiennent leur source des dépôts des déchets d'espèces marines sur le fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées [79]. Selon l'origine géologique, les gisements du phosphate se répartissent en deux groupes : ignée et sédimentaire.

III.2.3. Caractéristiques générales des phosphates

III.2.3.1. Caractéristiques pétrographiques : Les roches peuvent avoir été plus au moins métamorphosées remaniées, altérées ou lessivées. Les phosphates se trouvent sous différentes formes géométriques et se divisent en 3 types de granulométrie qui sont :

- Fine et homogène (100 à 20 µm phospharénites fines).
- Moyenne et hétérogène (300 à 50 µm phospharénites).
- Grossière et hétérogène (800 µm à 0,3 mm phospharénorudites) [80].

III.2.3.2. Caractéristiques minéralogiques : Une analyse du P₂O₅ total d'un minerai potentiel n'est pas un critère sûr pour estimer la teneur en apatite et évaluer un gisement de phosphate. Les minéraux accessoires non phosphatés les plus communs liés aux phosphates naturels (PN) sédimentaires sont le quartz, les argiles et les carbonates (dolomie et calcite).

III.2.4. Nature et composition du minerai des phosphates naturels

Les phosphates naturels comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée. Cette apatite se trouve plus ou moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue.

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influencent fortement les propriétés de l'apatite phosphatée. Les minéraux les plus répandus sont :

- Les carbonates sous deux formes principales: la calcite (CaCO_3) et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz (SiO_2), l'opale ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$) et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium;
- Les sulfates représentés par le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 ;
- Le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde ($\text{Fe}(\text{OH})_2$);
- La matière organique généralement en faible abondance 0.1 à 0.6 % résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques divers enfouis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit de bitumes, d'acides humiques, aminés...etc.

III.2.5. Classement des phosphates

Les phosphates naturels se classent parmi les minéraux les plus indispensables à notre civilisation. Ils sont devenus la source d'une importance considérable. Avec le phosphore nous touchons au premier élément fondamental dont la distribution dans le monde est loin d'être généreuse, mais grâce aux gisements de phosphate, cette rareté peut être aisément corrigée.

La richesse d'un phosphate naturel marchand est exprimée, soit en anhydride phosphorique (P_2O_5), soit en phosphate tricalcique $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ dont le TPL (Tribasic phosphate of lime) ou BPL (Bone phosphate of lime). Le passage d'une expression à l'autre se fait suivant la conversion : $2.185 * \text{P}_2\text{O}_5 \% = \text{TPL} \% \text{ ou } \% \text{ BPL} [80]$.

III.2.6.Solubilité du phosphate

Les trois solutions généralement employées pour mesurer la solubilité (réactivité) d'un phosphate naturel pour une application directe sont le citrate d'ammonium neutre (CAN), l'acide citrique à 2% (AC), et l'acide formique à 2 % (AF).

Les méthodes employées pour mesurer la solubilité du phosphate naturel proviennent des procédures employées pour analyser les engrais phosphatés conventionnels solubles dans l'eau et le citrate. A moins d'observer strictement les étapes de la procédure standard, les données de solubilité obtenues par différents expérimentateurs employant les mêmes méthodes sur les mêmes phosphates naturels peuvent montrer des divergences considérables [80].

Les PN contenant de l'apatite carbonatée avec une faible teneur en fluor et une substitution OH peuvent avoir des solubilités dans divers milieux d'extraction aussi élevées que les francolites les plus fortement substituées. Le tableau4 montre des données de solubilité dans CAN, AC 2 % et AF 2 % pour quelques PN d'origine sédimentaire et ignée (par ordre décroissant de substitution CO₃). Les gammes mesurées (maximum et minimum) des solubilités dans le CAN des PN montrent une grande variabilité. Les impuretés telles que la calcite, la dolomie et le gypse peuvent causer des interférences dans les mesures de solubilité. Il peut être nécessaire d'éliminer les carbonates qui interfèrent avec les mesures de solubilité. Les valeurs de P₂O₅ soluble dans le CAN peuvent augmenter sensiblement après extraction des carbonates [80].

Tableau III.1:Données de solubilité pour des échantillons choisis de phosphate naturel

Type d'échantillon	Moyenne en P ₂ O ₅	Solubilité ² (% de P ₂ O ₅)			
		Citrate d'ammonium neutre		Acide Citrique 2%	Acide Formique 2%
		1 ^{ère} extraction	2 ^{ème} extraction		
		(% du poids)			
Sédimentaire	29	7	6,6	15,8	25,7
Igné	37,1	1,7	1,7	3,5	3,9

Il n'y a aucun système simple largement admis pour classer les PN et les évaluer pour l'application directe selon des mesures de solubilité. Diamond (1979) a proposé un système de

²Tous les échantillons sont broyés à 200 mesh Tyler (75 µm) dans des conditions semblables.

classification (réactivité faible, moyenne et élevée) à trois niveaux selon les solubilités dans le CAN, l'AC à 2 % et l'AF à 2 % (Tableau III.2) [80].

Tableau III.2 : Classification proposée des PN pour l'application directe selon leur solubilité

Potentiel du minerai	Solubilité (% de P ₂ O ₅)		
	Citrate neutre d'ammonium	Acide citrique	Acide formique
Fort	> 5,4	> 9,4	> 13,0
Moyen	3,2-4,5	6,7-8,4	7,0-10,8
Faible	< 2,7	< 6,0	< 5,8

III.2.7. Surfaces spécifiques des phosphates

La surface spécifique des particules de phosphate a un effet important sur la solubilité apparente. Des études antérieures ont indiqué que les PN avec les solubilités citrate les plus fortes ont souvent les surfaces les plus élevées et le broyage produit de nouvelles surfaces de particules, augmente la surface géométrique et améliore la solubilité [80].

III.2.8. Industries des phosphates

Les réserves prouvées et probables de minerais de phosphates naturels connus dans le monde sont considérables.

Les concentrés marchands produits dans le monde sont essentiellement des phosphates de calcium, c'est –à-dire des phosphatines. Les phosphorites alumineuses exploitées uniquement au Sénégal ne représentant qu'environ 1.5% de production totale.

La production mondiale évaluée en millions de tonnes de concentrés marchands est d'environ 130 millions de tonnes par année. Le tableau montre l'évolution de la production mondiale de l'année 2000 à 2001. La majeure partie de cette production (80 %) revient aux gisements sédimentaires. Celles des gisements magmatiques et des gisements issus des guanos représentent respectivement environ 17 et 3 %.

Les pays les plus producteurs de phosphate dans le monde sont le Maroc, les Etats-Unis d'Amérique, la Russie et la Chine. Ils représentent plus de 80% de la production mondiale. Exprimées en million de tonnes (Mt) de minerai en place, on s'accorde généralement à leur donner la répartition et les valeurs approximatives données dans le tableau III.3.

Tableau III.3: ressources et production des phosphates dans les principaux pays du monde [84].

Pays	Principaux gisements	Ressources (Mt)	Production (Mt/an)	
			2000	2001
Maroc	Youssoufia, Khouribga	40 000	21.6	22.0
Algérie	Djebel Onk	2000	1.1	1.3
Tunisie	Gabes ,metlaoui	1000	7.34	8.1
Egypte	Abou Tartour	1000	nd	Nd
Jordanie	El Hassa, Wadi El Abiad	1300	5.5	5.5
Etats-Unis	Floride, Caroline de nord	20 000	38.8	34.2
Russie	Kola, Karatau	5000	11.1	10.5
Chine	5000	19.4	20.0
Afrique du Sud	Falaborwa	2.0	2.8	2.8
Sénégal	Taiba	500	1.8	2.0
Togo	Kpémé	50	1.37	0.8
Syrie	450	2.17	2.1
Irak	Alkaim	Nd	nd	Nd
Brésil	Minas, Gerais, Araxa	400	4.9	5.0
Pérou	Séchura	20 000	nd	Nd
Australie	Queensland	2000	nd	Nd
Vietnam	2000	nd	Nd
Israël	Néguev	500	nd	Nd
Finlande	Siilinjävi	Nd	nd	Nd

nd : non disponible.

III.2.9. Les gisements de phosphate dans le monde

On peut citer une trentaine de pays producteurs de phosphate.

a. Les gisements d'Europe: Le gisement le plus important est celui de la péninsule de Kola (URSS), on estime la production de ce gisement à plus de 20000 T/J. Il faut cependant

signaler que dans les autres pays d'Europe, l'exploitation des gisements été progressivement abandonnée, c'est le cas de l'Allemagne, le suède, et la Norvège.

b. Les gisements d'Amérique : Le Mexique et le Chili disposent de ressources assez limitées le premier fabricant du superphosphate est le Canada avec un gisement à la limite des provinces du Québec et de l'Ontario. Ce dernier produit environs 150000 tonnes annuellement. Les Etats Unis d'Amérique, avec les gisements de Florida et de Caroline du Nord est un plus grand producteur mondial du phosphate (150000 T/ans).

c. Les gisements d'Asie : Les principaux producteurs sont : Israël, la Jordanie, le Japon jusqu'à 1939 à raison de 200000 T par an, le Vietnam et la chine qui disposent de quelques ressources de phosphate reparties en nombreux petites gisements.

d. Les gisements d'Afrique

- **L'Afrique de sud:** Principalement le dépôt phosphaté de la baie de Saldanha.
- **Le Sénégal :** Avec le gisement de Taïba et de Thiès (100 km de Dakar, les réserves en minerai de phosphate sont estimées à plus de 500000 T.
- **L'Egypte** qui produit de phosphate tricalcique dont la teneur en P_2O_5 (de 22 à 25 %).
- **Les phosphates de Tunisie** sont moins riches (25 à 27% P_2O_5) que ceux de Maroc ; par contre leur solubilité critique est meilleur, d'où une utilisation directe en agriculture.
- **Le Maroc,** avec le gisement YOUSOUFIA et de KHOUROUBGA, fournit des produits d'environ 75% TPL.
- **L'Algérie:** les gisements de phosphates en Algérie sont exploités depuis la fin du 19^{ème} siècle. C'est la mine de A'ZAITA près de Sétif qui fut la première ouverte en 1889, son exploitation durant de nombreuses années avec une production de 400 à 800 mille tonne/an, a conduit à son épuisement. A Djebel Onk, situé à environ 100 km de Tébessa près de la frontière Tunisienne, la production annuelle est estimée à 900 mille tonnes. Il présente une capacité de réserves d'environ un demi-milliard de tonnes titrant 53 à 61 % en phosphate tricalcique (TPL) .Le phosphate de ce gisement fera l'objet de cette étude [80].

III.3. Domaines d'utilisations des phosphates

Les applications actuelles du phosphore et de ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels [85]. Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils représentent environ 80% de la consommation mondiale des phosphates.

- Dans les engrais, il apporte ses qualités fertilisantes particulières.

- Dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques du P_2O_5 dans le métabolisme.
- Dans les détergents, on l'utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
- Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation.
- En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion.
- En chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaire particulièrement actifs (sulfure, chlorures, oxydes, etc.).
- Le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés. Il ya des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc.
- Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [86] et des colorants [87, 88,89].

III.4. Présentation des gisements de phosphate Algérien

III.4.1. Aperçu sur la production du phosphate Algérien

Les ressources de la production de phosphates en Algérie sont localisées dans le gisement de Djebel Onk, située dans la wilaya de Tébessa. D'autres gisements de faible intérêt économique aux ressources limitées ou épuisées, ont été exploités, puis abandonnés au cours de la première moitié de ce siècle.

Il s'agit du gisement du Kouif dont la production a atteint plus de 500.10^3 t/an au cours des années 50 et qui est devenue insignifiante après l'indépendance. La consommation nationale de phosphate naturel a stagné depuis une vingtaine d'années à un niveau fluctuant entre 200 000 et 400 000 tonnes/an [90].

III.4.2. Aperçu sur le gisement de Djebel Onk

III.4.2.1. Aperçu géologique : Les phosphates Algériens ont été découverts à Boughari par P. Thomas, 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa, 1885. Ce n'est que la fin 1906 début 1907 que L. Jouleau découvre le gisement de Djebel Onk dans le sud est constantinois et souligne les analogies lithologiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du

bassin de Gafsa, fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques de minerai. [77]

III.4.2.2. Situation géographique de Djebel Onk : La région de Djebel Onk est située au sud de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne [91, 92,93]. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux de Constantine 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 plongent vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel Onk sont d'environ 635 m [91, 92,82].

III.4.2.3. Les différents gisements de phosphate de Djebel-Onk : La région de Djebel Onk présente une série de sept gisements qui sont soumis à l'expertise ; trois sont attenants à l'exploitation (Djemi Djema Est et Ouest et Kef Es Sennoun) et trois en sont éloignés de 6 à 35 km (Djebel Onk nord, Bled el Hedba, Oued Betita).

a. Le gisement de Djemi Djema : exploité depuis 1965 par l'EN 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 potentiel de Kef EsSennoun : est situé à 2 Km de l'Ouest de Djemi Djema et à 1Km de l'extrémité occidentale de la carrière du gisement de Djemi Djema Ouest

d. Le gisement potentiel 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 potentiel de Oued Betita : est le plus éloigné de tous les gisements étudié, il est situé à 35 km au sud de centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1 km de la série phosphatée de la Mide 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 [91, 92, 82].

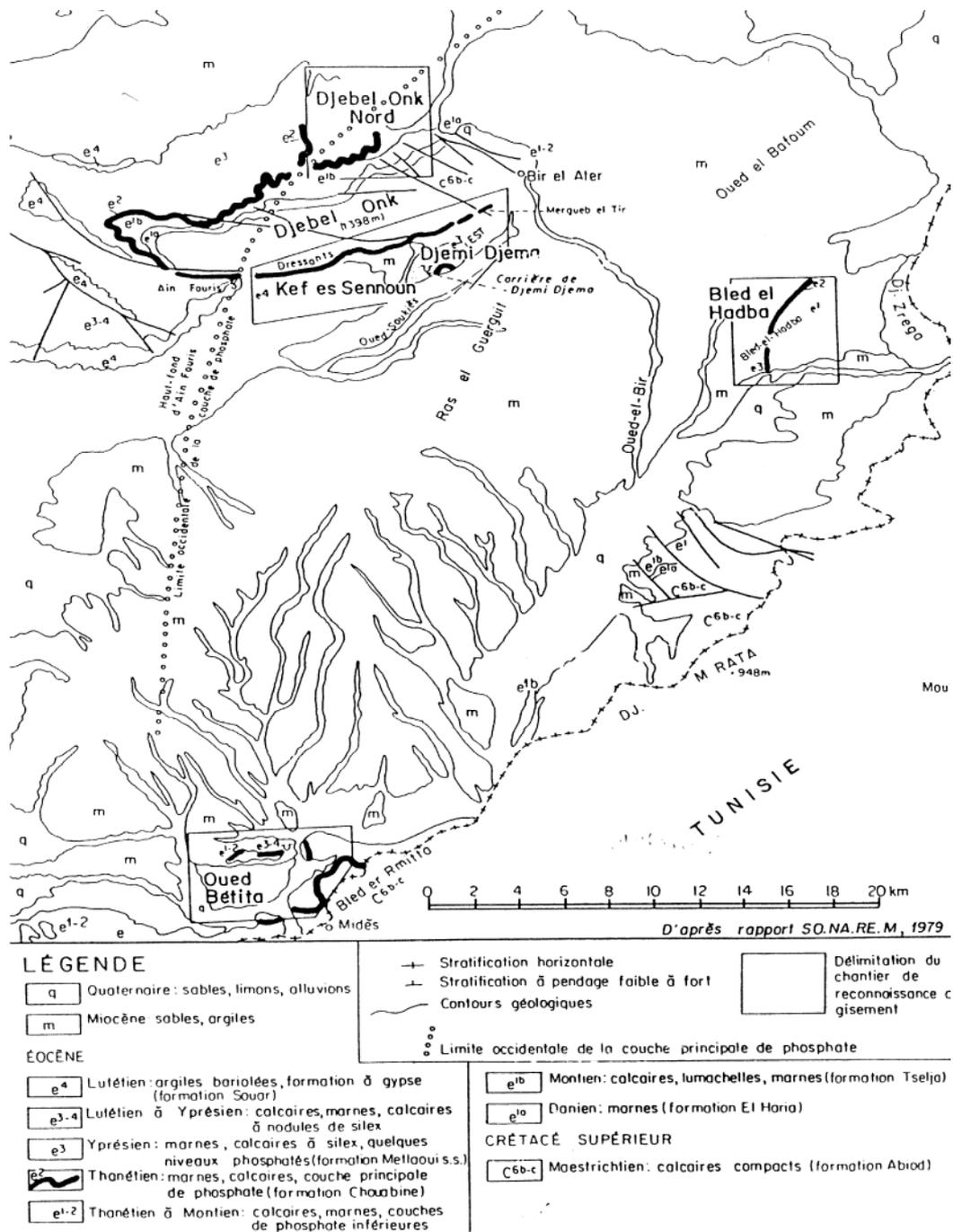


Figure III.1 : Situation géographique des gisements de Djebel Onk [95]

III.4.2.4 Caractéristiques du minerai de phosphate de Djebel Onk

a) Les caractéristiques minéralogiques : Les études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai de Djebel Onk, ont montré que trois composants principaux constituent le tout-venant : des particules de phosphates apatitiques (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo siliceuse (5 à 6%).

En revanche, l'apatite des phosphates du Djebel Onk est une carbonate fluorapatite, une francolite fortement substituée, avec un remplacement des ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} de l'ordre de 26%. En outre une surface spécifique et une porosité importante (20 m^2/g et 15% environ) caractérisent les particules phosphatées [77].

b) Les caractéristiques chimiques : La composition chimique des minerais de phosphates diffère d'un gisement à l'autre. Le gisement Djemi Djema est constitué de deux parties de compositions chimiques différentes, nettement différenciables dans la couche : La partie inférieure riche en P_2O_5 , pauvre en MgO , et une supérieure riche en P_2O_5 avec des teneurs élevées en MgO [77].

c) Caractéristiques pétrographiques : D'après des études antérieures, les minerais de Djebel Onk-Djemi Djema sont des phosphates en grains, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées radiolaires principalement), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (proportions de grains supérieurs à 2 mm). Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 μm), ou bien hétérogènes, à grains fins et grossiers (jusqu'à 2 à 3 mm). Ils sont pulvérulents à bien lithifiés, et le ciment peut être argileux, calcitique ou dolomitique. Mis à part les grains de phosphates, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie).

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, ils peuvent être gris à noir à la base de la couche. Ces teintes sombres, et l'existence de composés organiques, attestent que la couche n'a pas subi d'altération météorique importante et qu'elle a été protégée des phénomènes d'oxydation, ce qui serait responsable de la pigmentation des grains de phosphate. Ainsi, le phénomène de minéralisation s'exprime de différentes manières :

- Par épigénie de particules organiques (diatomées, radiolaires, coprolithes, micro pellets, particules algaires) ;
- Par phosphatisation de particules non organiques (pellets, lithoclastres, grains de quartz et de glauconie), et par phosphatisation locale de la gangue carbonatée ;
- Par précipitation directe d'apatite dans le réseau inter cristallin [77].

Le gisement qui fait l'objet de notre travail est le gisement de Kef Es Sennoun.

III.4.3 Présentation des phosphates de Kef Es Sennoun

Le gisement de Kef Es Sennoun n'est situé qu'à 2 Km à l'Ouest de la carrière de Djemi Djema. Il est particulièrement caractérisé par de fortes épaisseurs de phosphates [95].

III.4.3.1. Extension et épaisseur de la couche productive : La couche de phospharénite a été recoupée par tous les sondages de Kef Es Sennoun. Elle présente donc une vaste extension latérale supérieure à 32 Km² [95].

III.4.3.2 Composition lithologique : La majeure partie du gisement est constituée par une couche unique de phosphate sombre gris-noir, sans intercalaire carbonatés stériles, toute au plus quelques niveaux phosphatés plus dolomitiques. La partie inférieure est généralement plus fine que la partie supérieure, et peut en outre renfermer les lamines bitumeuses.

Dans le détail, la couche est hétérogène et il existe de nombreuses variations verticales et latérales à l'intérieure des phosphates de granulométrie moyenne, à grossière, s'organisent en mégalentielles, en fonction des conditions hydrodynamiques locales.

Vers le Nord Est du gisement, apparaît une couche de phosphate claire, brun-beige, oxydée sus-jacent à la couche de phosphate noir [95].

Les faciès phosphaté sombre, gris-noir de Kef Es Sennon présentent par passes métriques, des caractéristiques chimiques assez constantes : Teneurs élevées en P₂O₅ (26% à 30%), faibles teneurs en MgO, en règle générale moins de 2% à celles des minerais sombres de Djemi Djema Ouest. Les teneurs en fer sont constantes et faibles (1,2 à 1,4%). Les teneurs en SiO₂ sont plus élevées que dans les minerais noirs du gisement de Djemi Djema Ouest, en raison de la présence fréquente d'une matrice argileuse et d'une proportion plus importantes de grains de glauconie. Elles varient entre 3 et 4,5%. Les teneurs en carbone organique et SO₃ sont assez constantes : respectivement de 0,52 à 0,65% et de 2,85 à 3,25%. Ces valeurs sont du même ordre de grandeurs que celles déterminées pour les phosphates clairs, oxydés,

du gisement de Djemi Djema Ouest, que l'on aurait eu tendance à considérer comme plus pauvres en matière organiques.

La faible variabilité horizontale et verticale (sur 30 à 40 m d'épaisseur) des caractères pétrographiques et physico-chimiques des minerais sombres de Kef Es Sennoun, est l'indice d'un milieu de sédimentation protégé, sans apport terrigène ou les grains de phosphate, bien classés et bien triés, étaient vannés sur de grandes distances par des courants internes. Le caractère bien classé et bien trié des différents faciès de phospharénites tend à indiquer une organisation sédimentaire en mégalentilles, régi par l'hydrodynamisme du milieu marin.

Chimiquement, la couche productive est remarquable par ses bonnes teneurs en P_2O_5 et ses faibles teneurs en MgO, caractéristiques qui se trouvent d'ailleurs à l'échelle métrique, aussi bien dans les phosphates sombres que dans les phosphates claires. Les teneurs moyennes en P_2O_5 , par sondage, oscillent entre 25 et 27,9% pour une moyenne générale de 26,53%.

Les teneurs en MgO sont faibles et constantes sur pratiquement toute l'étendue du gisement. Elles sont comprises entre 2 à 3 % (moyenne de 2,61 %) [95].

III.5. Le charbon actif

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [96].

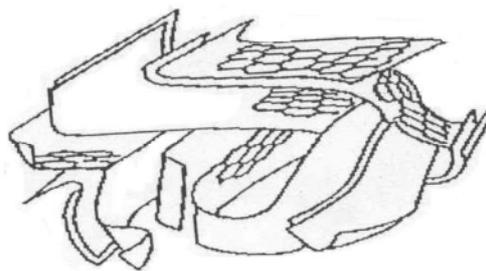


Figure III.2: Structure du charbon actif

III.5.1. Propriétés physiques et chimiques

III.5.1.1 Propriétés physiques : Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité, les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante. L'application de l'équation de Braunauer- Emmet et Teller ;

aux isothermes d'adsorption de N₂ et CO₂ respectivement à -195 et 25°C sur les matériaux adsorbant, permet la détermination de cette aire spécifique [97].

La dimension des pores, déterminée par la technique de porosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

- Les macropores ($d > 50 \text{ nm}$)
- Les mésopores ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$)
- Les micropores ($d < 2 \text{ nm}$)

III.5.1.2 Propriétés chimiques : Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.
- Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe [97].

III.5.2. Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits.

Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micro-pores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micro-pores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions se sont les mésopores les plus gros qui jouent le rôle le plus important.

La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes [97].

III.6. l'apatite synthétiques :

III.6.1. Le pouvoir adsorbant d'apatite en solution aqueuse

❖ Propriétés d'adsorption des apatites

L'intérêt porté à la contamination des eaux souterraines, des nappes phréatiques et des sols par les métaux lourds et les molécules nocives provenant des déchets industriels est de plus en plus accru, à cause de l'effet indésirable de ces entités chimiques sur la santé des êtres vivants, et sur le déséquilibre des écosystèmes. C'est pourquoi leur élimination s'avère de plus en plus primordiale afin de préserver notre environnement.

L'apatite a été largement utilisée, grâce à sa grande capacité d'adsorption et d'échange, comme matériau capable d'immobiliser différents métaux lourds tels que, Cd^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , U^{+2} [121,122], et divers molécules organiques toxiques comme les colorants [123] et les pesticides [124,125]. Sa capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions de catalyse [126].

❖ Adsorption des métaux lourds

Généralement, la composition chimique des apatites varie grâce aux nombreuses possibilités de substitutions dans son réseau apatitique. Cette propriété leur confère un grand intérêt dans de nombreux domaines d'applications, en particulier dans les domaines des biomatériaux et la protection de l'environnement.

Des mécanismes ont été avancés pour expliquer la bonne affinité des apatites vis-à-vis des métaux lourds, liée à la fois à la nature du métal et celle de l'apatite. Trois types de métaux toxiques largement présentés dans les déchets industriels, à savoir le plomb le cadmium et le zinc. La détermination du mécanisme d'adsorption de ces métaux lourds sur l'hydroxyapatite continue d'être étudiée pour être élucidée [127].

❖ Adsorption des macromolécules sur les apatites

L'apatite n'est pas seulement un bon échangeur d'ions, mais aussi un adsorbant qui est testé pour l'élimination des colorants et la séparation des protéines. La réactivité surfacique des apatites mal cristallisées a fait l'objet d'une attention particulière grâce à leurs propriétés

physico-chimiques analogues à celles du minéral osseux. Plusieurs études relatives à l'adsorption des macromolécules à intérêt biologique à savoir les acides aminés, les protéines et les acides carboxyliques sur ces apatites ont été menées par plusieurs auteurs. Dans le but d'avoir de nouvelles familles de matériaux utilisables dans la formulation des os artificiels, des essais concernant l'adsorption de l'o-phosphoserine, le poly (L-lysine), le poly (L-acide glutamique), le poly (acrylate de sodium) sur l'apatite ont été effectués [128].

L'apatite est également étudiée comme support pour les médicaments à libération prolongée [129].

❖ Adsorption des colorants

Les essais de décoloration des eaux usées de l'industrie de textile et quelques solutions colorées par le bleu de méthylène (indicateur coloré), bleu Maxillon (colorant cationique), rouge du congo (colorants anioniques) ainsi que leurs mélanges par l'utilisation de l'apatite naturelle ont montré que l'adsorption du colorant sur cette apatite dépend amplement de la masse, de la granulométrie, du type du traitement du matériau utilisé, du pH du milieu, de la concentration des solutions à traiter et de la température des eaux colorées [81]. Les capacités d'adsorption maximales ont été remarquées dans le cas du bleu de méthylène, du bleu Maxillon et du rouge de Congo.

IV.1.Introduction

Les colorants de synthèse, toxiques pour laplupart, sont très employés dans l'industrie textile.Ils engendrent une pollution difficile à contrôler età mesurer.

Les colorants solubles dans l'eau sontdifficilement éliminés par des traitementsclassiques lorsqu'ils proviennent des eaux des bains de teinture .La biodégradation ne permet pas uneélimination satisfaisante des colorants textilesàcause de la présence des noyaux aromatiques dans leurs molécules.

Dans le but de minimiser cette pollutiondissoute, ce travail est consacré à l'étude del'adsorption des colorants textiles (Jaune basique et le rouge acide) sur un phosphate brute, ces fractions granulométriques (significatives), et sur une apatite synthétique de propriétés physico-chimiques et texturalestrès variées par comparaison au charbon actifconsidéré comme matériau de référence (en dépit de son coût de production et de ses difficultés de régénération). Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques de différentes tailles.

L'étude a porté sur l'élimination des deux colorants en fonction de différents facteurs quiinfluencent l'adsorption.

IV.2.Matériels, réactifs et méthodes de caractérisation

IV.2.1. Matériels et Réactifs

IV.2.1.1.Matériel utilisés

- **Concasseur:**Le concassage a été réalisé à l'aide d'un concasseur de marque FRITSCH.
- **Tamiseuse :**L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITCH équipée d'une série de AFNOR de différents dimensions pendant 30 mn.
- **Balance :** Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, précision égale à $\pm 0,0001g$
- **pH-mètre :** Le pH et la température des solutions aqueuses de colorants ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA PH 211 muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de température, le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentration égale à 0.1N
- **Centrifugeuse :**La séparation du mélange (solution de colorant, différents adsorbants)a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque ILETTICH EBA III,

la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 trs/min dans des tubes à essais appropriés de contenance 10 ml.

- **Spectrophotomètre UV-Vis:** Pour la mesure des absorbances des solutions de colorant, nous avons utilisé SPECTROSCAN 50, qui est un appareil à simple faisceau.

IV.2.1.2.Produits

IV.2.1.2.1.Les adsorbats (Colorants textiles) : Les adsorbats utilisés dans notre étude, sont des colorants textiles (le rouge Solophényl et le jaune Drimarene), appartenant à la famille des colorants anioniques et cationiques respectivement, fournis par l'entreprise textile ALCOVEL d'AKBOU (ALGERIE).

IV.2.1.2.1.1. Le Rouge Solophenyl (Colorant direct ou substantif) : Ce colorant appartient à la classe des colorants directs qui sont des sels des acides aromatiques solubles dans l'eau, ils sont utilisés pour la teinture des fibres végétales (cellulosiques) ils ont la même formule que les colorants acides mais leur formule est plus complète.

IV.2.1.2.1.1.Le Jaune Drimarene (Colorant réactif) : Ce colorant est soluble dans l'eau, teinture les fibres protéiniques et polyamides.

Leur formule schématique est $XPRSO_3Na$

X : groupe actif- (halogène)

P : porteur qui lie le groupe actif avec R

R : Radical

SO₃Na-groupe solubilisant

IV.2.1.2.2.Les adsorbants : L'adsorption des colorants textiles a été réalisée sur différents échantillons préparés à partir de phosphate naturel de la région de Kef Es Sennoun, situé à 2 Km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1Km de l'extrémité occidentale du gisement de Djebel Onk (Algérie). Les échantillons étudiés sont :

- Phosphate brut de dimensions < à 2 mm
- Fractions granulométriques (Fine, Intermédiaire et grossière)
- Apatite synthétique préparée au laboratoire;
- Phosphate après attaque acide (HCl) ;

Le comportement de phosphate dans la décoloration a été comparé ensuite avec le charbon actif qui est un produit Merck d'origine végétale sous forme de poudre et de granulométrie inférieure à 80 µm.

IV.2.2. Préparation des échantillons

IV.2.2.1. Le phosphate brut et les fractions granulométriques :

Le phosphate tout-venant (brut) a subi les opérations suivantes :

a) **Le concassage** : Ce procédé a pour but de réduire les dimensions des blocs des minerais, jusqu'à une granulométrie de l'ordre de 2 mm. Le concasseur utilisé est de marque FRITSCH.

b) **Le quartage** : Après concassage, Le phosphate brut a subi un quartage 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 quelque centaines de grammes [80 L]. après quartage on sélectionne des échantillons bruts et des échantillons destinés au tamisage pour la préparation des fractions granulométriques à étudier.

c) **Lavage** : Dans le but d'éliminer les impuretés associées à la matière phosphatée, nous avons lavé les échantillons bruts selon le procédé ci-dessous :

Une masse de phosphate brut (sélectionnée par quartage) a été introduite dans un réacteur ouvert et mélangée avec de l'eau distillée. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant cinq minutes. Nous avons laissé décanter la solution et éliminer le filtrat.

L'échantillon de phosphate est ensuite séché à l'étuve à 105°C pendant 24 h afin d'éliminer les molécules d'eaux physisorbées. [87]

d) **Tamisage** : Les trois fractions granulométriques fine, intermédiaire et grossière sont obtenues par un tamisage sur une série de tamis de dimensions 125 et 500 µm et pesées :

- ✓ Fraction fine (FF) de dimension < 125 µm ;
- ✓ Fraction intermédiaire (FI) : (125-500) µm ;
- ✓ Fraction grossière (FG) de dimension > 500 µm.

Le pourcentage massique a été calculé suivant la relation :
$$\% m = \frac{m_i}{m_t} \cdot 100\%$$

Avec : m_i : la masse de la fraction i.

m_t : la masse totale des fractions.

Les rendements massiques sont représentés dans le tableau 7.

Tableau IV.1: Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.

Fractions granulométriques	Rendement massique (%)
FF	24,33
FI	42,33
FG	31,16

D'après les résultats du tableau, le rendement massique va dans l'ordre suivant: $FF < FG < FI$.

IV.2.2.2. Apatite synthétique

Une masse de 30 g de phosphate naturel brut (Kef Es Sennoun), est introduite dans un bécher contenant 500 ml d'eau distillée. La réaction de dissolution du minerai est réalisée par l'ajout d'un volume de 20 ml d'une solution acide nitrique, le pH de la solution est maintenu à 2. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique continue avec une vitesse de 300 tr/min pendant une durée 2 heures à température ambiante. Après dissolution totale, le mélange obtenu est filtré.

Le filtrat obtenu est ensuite neutralisé par ajout de 10 ml d'une solution ammoniacale. Le pH du mélange est ajusté à 10 pour éviter la formation d'un phosphate acide. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 heure pour se murir. Après le temps de maturation, le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée, séché dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

IV.2.2.3. Traitement chimique du phosphate brut

Le traitement chimique a été effectué sur le phosphate brut par attaque acide : acide chlorhydrique. Il consiste à mélanger dans un bécher de 500 ml l'échantillon de phosphate à un volume d'acide de concentration normale (0,1 N), à une température ambiante pendant une heure sous agitation magnétique.

A la fin de la manipulation, l'échantillon récupéré a subi des lavages successifs.

IV.2.2. 4.Méthodes de caractérisation

IV.2.2.4.1.Spectrophotométrie UV/Visible

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Dans le tableau 8 nous représentons les limites des spectres proche UV et visible.

Tableau IV.2: limites des spectres proche UV et visible [98].

	Début proche UV	Début visible	Fin visible
Longueur d'onde (nm)	200	400	800
Fréquence ν (Hz)	$1,5 \cdot 10^{15}$	$7,5 \cdot 10^6$	$3,75 \cdot 10^{14}$
Nombres d'onde (cm^{-1})	$5 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^6$
Energie (eV)	6,21	3,10	1,55

Cette partie du spectre donne peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible.

Un spectrophotomètre est constitué de réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le sujet optique avant ou après le système dispersif.

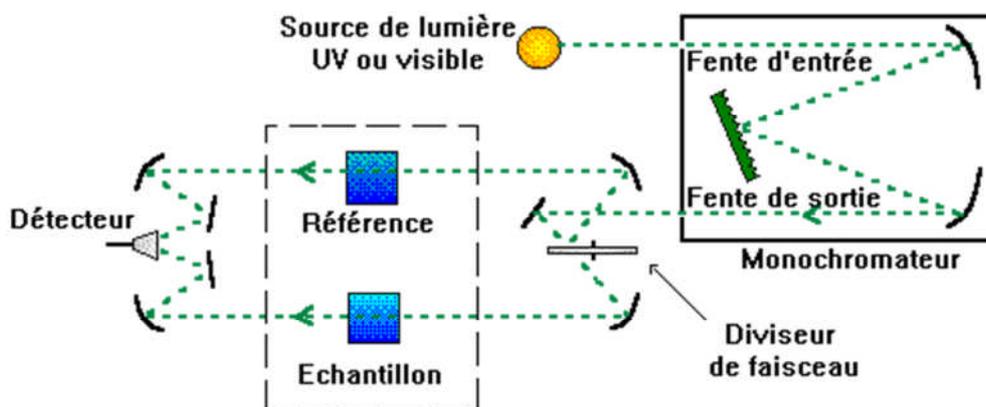


Figure IV.1: Schéma d'un spectrophotomètre à simple faisceau

- **Source lumineuse** : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et pour la partie visible du spectre, par une lampe à filament de tungstène.

- **Monochromateur** : L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- **Cuve** : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

- **Détecteur** : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur. Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'adsorption de la lumière par un composé à sa concentration.

- **Sources d'erreurs liées au passage d'un faisceau à travers une cuve de mesure** : Les cuves photométriques doivent avoir une qualité optique élevée (en quartz dans le domaine UV) et des dimensions précises (surtout en ce qui concerne l'épaisseur d). Des mesures d'absorption erronées peuvent se produire par exemple par une diffusion de la lumière due à des saletés sur la paroi de la cuve ou à des particules en suspension ou encore à une solution trouble, par une réflexion de la lumière sur les parois de la cuve et par une absorption due au solvant. D'autres sources d'erreurs sont l'influence de la température, un mauvais choix de la longueur d'onde ainsi qu'un pouvoir de résolution insuffisant de l'appareil.

✓ **Loi de Beer-Lambert** :
$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \sum_{i=0}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i$$
 Où :

A: désigne l'absorbance;

I_0 : l'intensité du rayon incident (cd : Candela) ;

I: l'intensité du rayon transmis (cd) ;

L : l'épaisseur de la solution traversée (cm) ;

C_i : la concentration molaire du composé i (mol/l) ;

ϵ_{λ} : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (l/mol.cm)

λ : longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm)

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : Cette longueur correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient \mathcal{E}_λ est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

✓ **Mesure de l'absorbance** : La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques [98].

IV.2.2.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse des solides basée sur la loi de

$$\text{Bragg} : 2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d : Distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) ;

θ : Angle d'incidence des rayons X ;

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode 2θ diffractomètre n'importe que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support.

La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire (d) (\AA^0). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl) [99,100].

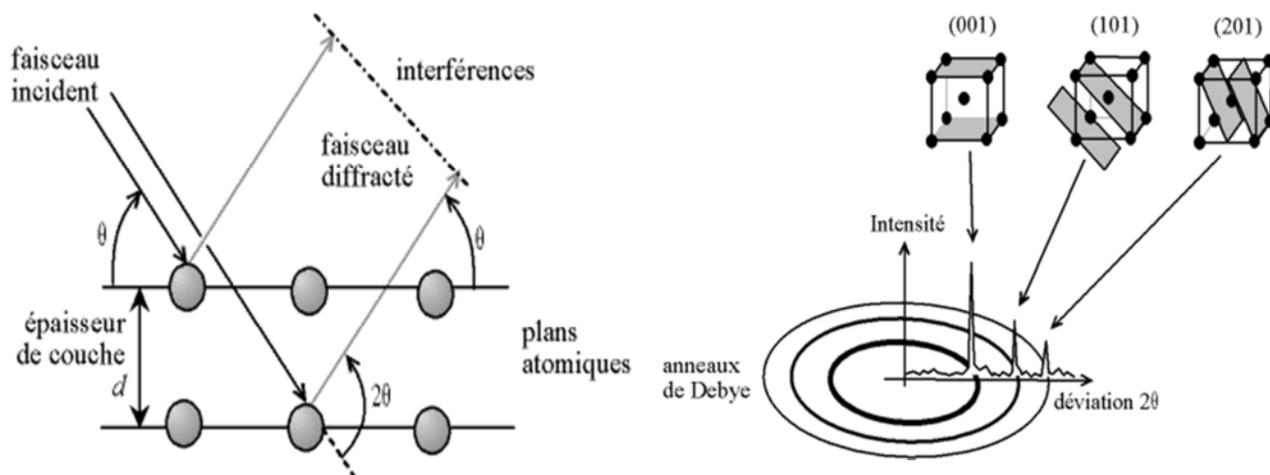


Figure IV.2 : Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de marque X, en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

Les diffractogrammes ont été enregistrés de 5° à 80° (2θ) avec un pas de 0.01° . L'identification des différentes phases minéralogiques par DRX s'est faite à l'aide d'un logiciel Xperthighscore, en comparant les spectres obtenus avec ceux d'une base de données (fiches ASTM).

IV.2.2.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques existantes dans le matériau[101].

Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à l'université de Bejaia, à l'aide d'un spectromètre SHIMADZUE IRAFFINITY-1, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés (1 g), préparés après broyage-mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon représente 20% en masse.

IV.2.2.4.4. Caractérisation texturale

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence des pores ou espaces vides à l'intérieur du solide. Elle est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la distribution poreuse [109]. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante pour expliquer la capacité d'adsorption d'un matériau.

IV.2.2.4.4.1. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35 K

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35 K. Pour réaliser ces isothermes, une technique volumétrique classique est employée. L'appareil utilisé est du type Quantachrome NovaWin2. L'analyse par la méthode volumétrique est basée sur la détermination des quantités de gaz adsorbées sur l'échantillon en fonction de la pression d'équilibre. Avant d'effectuer toute adsorption, la surface des échantillons étudiés doit être débarrassée de toute espèce retenue par adsorption physique (molécules d'eau, dioxyde de carbone, ...) [108]. Ces espèces sont éliminées par dégazage sous vide à une température donnée. Dans notre étude, le dégazage des deux matériaux (phosphate brut, charbon actif) est réalisé à une température de 180 °C pendant cinq heures. Cette opération doit être effectuée très soigneusement pour obtenir des résultats reproductibles.

L'isotherme d'adsorption est déterminée par l'introduction séquentielle de quantités connues de gaz d'adsorption (l'azote) dans le porte échantillon. A chaque étape, l'adsorption du gaz par l'échantillon se produit et la pression dans le volume isolé chute jusqu'à ce que le gaz adsorbé et le gaz restant soient en équilibre. L'application de la loi de Boyle-Mariotte permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée pour chaque pression d'équilibre, par différence entre la quantité de gaz introduite initialement et celle restante en équilibre [110].

A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat est appelé isotherme d'adsorption [108]. Celle-ci est représentée graphiquement en reportant la quantité de gaz adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (rapport de la pression d'équilibre du gaz et de sa vapeur saturante).

L'allure de ces isothermes nous renseigne sur la texture poreuse du matériau. Selon la classification établie par l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) [108, 111], il existe six types d'isothermes d'adsorption (figure IV.8).

-L'isotherme d'adsorption du **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche monomoléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å).

- L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du **type II** est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).

- L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du **type II** pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.

- Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du **type II** et **IV** aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles.

- L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

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

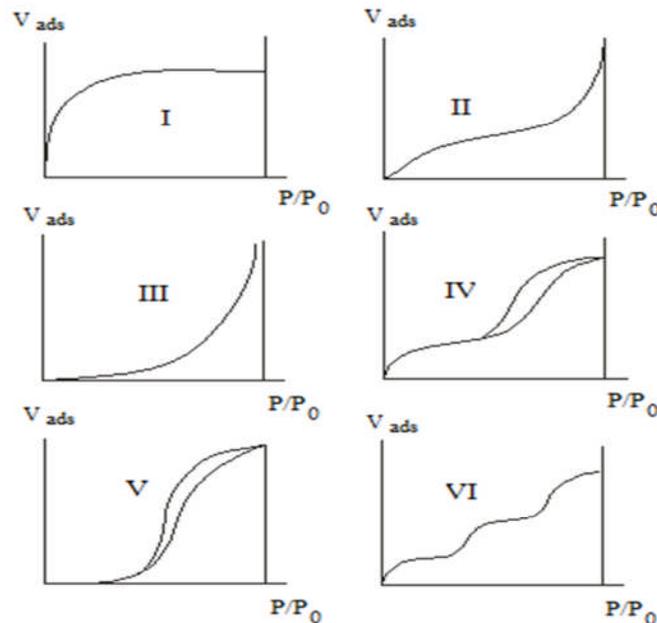


Figure IV.3: Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon IUPAC [111].

Après avoir atteint la saturation ($P/P_0 = 1$), en déterminant les volumes de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives (P/P_0) décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis (figure IV.9) : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur P/P_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes **IV** et **V**, et parfois pour les isothermes **II** et **III**. Les différentes formes des boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC sont représentées sur la figure 10 [108]

- La boucle d'hystérésis **H1** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de pores de taille uniforme et sans présence d'interconnexion.
- La boucle d'hystérésis **H2** présente une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.
- La boucle d'hystérésis **H3** est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.

- La boucle d’hystérésis **H4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontrée dans les isothermes de type **I**.

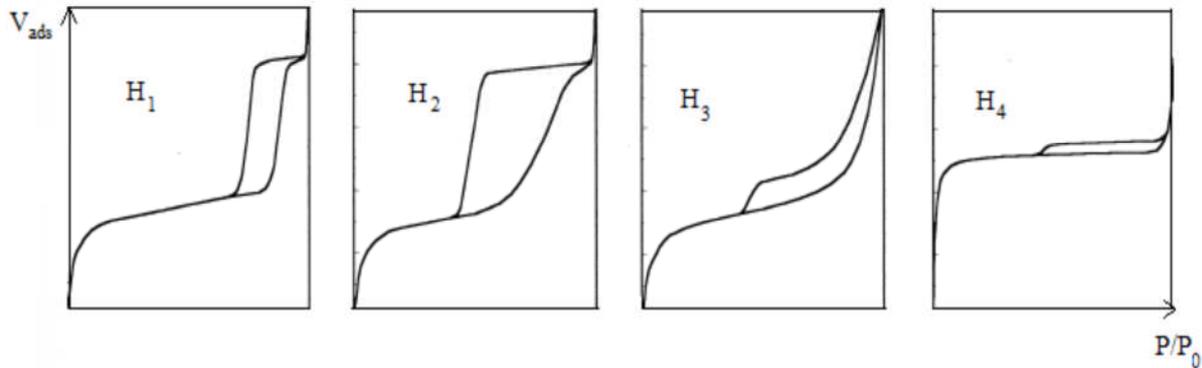


Figure IV.4: Classification des boucles d’hystérésis selon IUPAC [108]

L’absence d’hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité [109].

IV.2.2.4.4.2. Exploitation des isothermes d’adsorption et de désorption d’azote pour l’étude de la texture des matériaux

Cette étude a pour objet l’exploitation des isothermes d’adsorption et de désorption d’azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir : la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

a. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d’une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET aux résultats de l’isotherme d’adsorption. En pratique, l’équation BET est utilisée sous la forme suivante [112, 113]:

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

Avec :

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression P;

P_0 : Pression de vapeur saturation à la température de l’essai en mm Hg;

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d’une couche monomoléculaire d’adsorbant, il est exprimé en cm^3/g d’adsorbant.

C : Constante caractéristique du système gaz – solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption (E_1) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat (E_L) par la relation suivante :

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

R étant la constante des gaz parfait et T la température absolue.

Pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 ; on porte sur un diagramme les valeurs du premier membre de la relation de BET en fonction de P/P_0 , on obtient une droite dont la pente α et l'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer les valeurs de V_{met} la constante C par les relations suivantes :

$$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad \text{et} \quad V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$$

La valeur de V_m permet de calculer la surface spécifique du solide étudié. En effet comme V_m est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une monocouche, la surface spécifique S_{BET} du solide est égale à la surface occupée par une molécule de vapeur σ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans V_m .

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

Avec : N : Nombre d'Avogadro ($6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_M : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol)

Pour l'azote à 77°K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$ et par conséquent :

$$S_{\text{BET}} = 4,356 \cdot V_m$$

b. Détermination du volume poreux total : La structure poreuse est en générale caractérisée par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux. Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [114].

c. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

La surface spécifique représente la surface totale d'un adsorbant, elle est constituée de la surface interne et de la surface externe. Il est nécessaire de distinguer la surface interne et la surface externe d'un adsorbant (Figure IV.5). La surface interne est la surface microporeuse S_{mic} représentée par les parois des micropores et la surface externe comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse

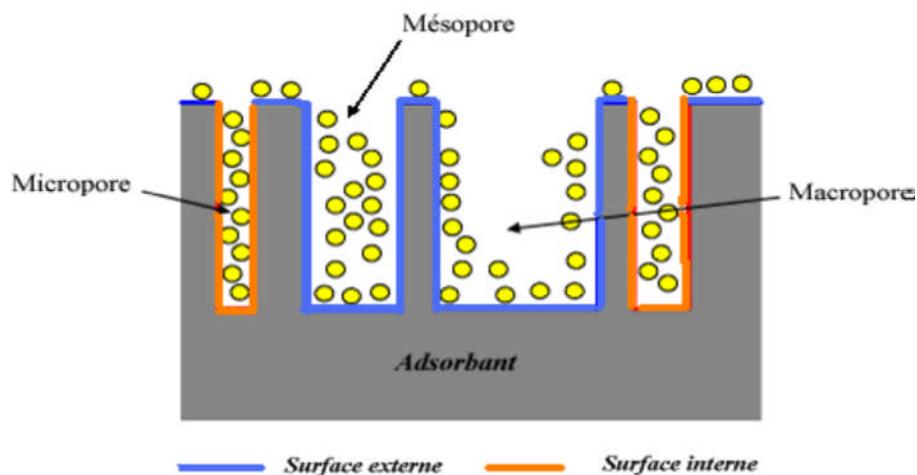


Figure IV.5: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [111].

Dans le cas d'un adsorbant non poreux, macroporeux ou mésoporeux, la surface externe est celle qu'on peut atteindre par la méthode BET. Par contre, dans le cas d'un adsorbant contenant des micropores, il est intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique calculée par l'application de la loi BET (S_{BET}) et la surface externe (S_{ext}) sur laquelle peut se former une couche multimoléculaire d'épaisseur t (thickness). La différence des deux valeurs d'aires spécifiques peut s'interpréter par l'existence d'une microporosité.

$$S_{mic} = S_{BET} - S_{ext}$$

L'évaluation de la surface externe (S_{ext}) a été proposée par Lippens et De Boer [109], dans la méthode t qui consiste à comparer les épaisseurs de la couche adsorbée, à une pression relative d'équilibre donnée, sur l'adsorbant étudié et sur le carbone qui est connu comme étant non poreux et pris comme référence.

Dans cette méthode, l'épaisseur t de la couche multimoléculaire adsorbée, pour chaque valeur de la pression relative d'équilibre, est calculée à partir du nombre de couches adsorbées N et de l'épaisseur e d'une couche monomoléculaire [108, 109]:

$$t = N.e$$

Dans le cas de l'azote adsorbé par un solide non poreux à 77.35 K :

$$t \text{ (nm)} = 0,354 \cdot \frac{V_{ads}}{V_m}$$

A partir de l'isotherme d'adsorption ($V_{ads} = f(P/P_0)$) obtenue avec un adsorbant non poreux, on peut donc tracer la courbe donnant la variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative.

De Boer constate que cette courbe, déduite des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K, est pratiquement la même pour un grand nombre d'oxydes non poreux et il en déduit que cette courbe $t = f(P/P_0)$ est une courbe universelle. Les valeurs de t obtenues par De Boer sont reporté dans le tableau suivant [108, 115].

Tableau IV.3: Valeurs de l'épaisseur de la couche multimoléculaire donnée par De Boer [108]

P/P ₀	t (nm)						
0,08	0,351	0,32	0,514	0,56	0,699	0,80	1,057
0,10	0,368	0,34	0,527	0,58	0,717	0,82	1,117
0,12	0,383	0,36	0,541	0,60	0,736	0,84	1,189
0,14	0,397	0,38	0,556	0,62	0,756	0,86	1,275
0,16	0,410	0,40	0,571	0,64	0,777	0,88	1,382
0,18	0,423	0,42	0,586	0,66	0,802	0,90	1,494
0,20	0,436	0,44	0,602	0,68	0,828	0,92	1,60
0,22	0,449	0,46	0,618	0,70	0,857	0,94	1,75
0,24	0,462	0,48	0,634	0,72	0,891	0,96	1,98
0,26	0,475	0,50	0,650	0,74	0,927	0,98	2,29
0,28	0,488	0,52	0,666	0,76	0,965		
0,30	0,501	0,54	0,682	0,78	1,007		

De Boer propose alors de retracer les isothermes d'adsorption obtenues avec des adsorbants inconnus, dans les coordonnées $V_{ads} = f(t)$. La courbe ainsi obtenue, appelée courbe transformée t , peut prendre les trois formes représentées sur la figure IV.6 [108].

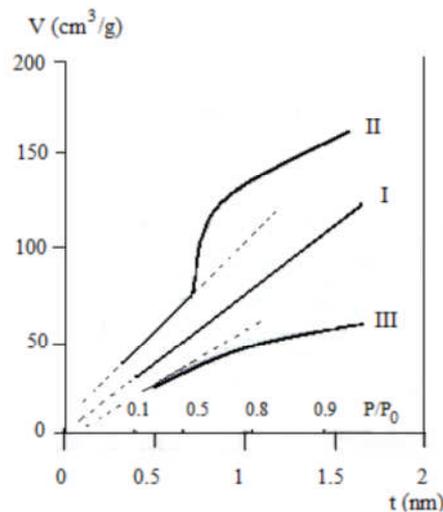


Figure IV.6: Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides [115].

Dans le premier cas (forme I), la courbe transformée t est une droite passant par l'origine dans tout le domaine des pressions relatives. Cette courbe est caractéristique d'un adsorbant non poreux.

Lorsque l'adsorbant est mésoporeux (forme II), la courbe transformée t est une droite tant qu'il n'y a pas eu de condensation capillaire; à partir d'une certaine valeur de la pression relative, la quantité adsorbée est plus importante que celle qui serait nécessaire pour former une couche d'épaisseur t .

Lorsque l'adsorbant est microporeux (forme III), la courbe transformée t n'est plus une droite tant que les micropores se remplissent ; lorsque les micropores sont saturés, il n'y a plus d'adsorption et la courbe transformée devient une droite horizontale.

Plusieurs auteurs ont proposé des équations permettant de représenter analytiquement la variation de l'épaisseur statistique t en fonction de la pression relative ; citons notamment :

Formule de Harkins-Jura :

$$t/nm = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \lg(p/p^0)} \right)^{0,5}$$

Formule de Halsey :

$$t/nm = 0,354 \left(\frac{-5}{\ln(p/p^0)} \right)^{0,333}$$

L'exploitation de la courbe transformée (t-plot), nous permet de déterminer d'une part, la surface externe et d'autre part, la surface microporeuse et le volume des ultramicropores.

Dans le cas de l'azote adsorbé à 77,35 K, la surface externe se calcule à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe, dans le domaine $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$, par la relation suivante [109]:

$$S_{\text{ext}} = 15,47 \cdot a$$

Où a : Pente de la partie linéaire de la courbe transformée t , dans le domaine $3,5\text{Å} < t < 5\text{Å}$ ($\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{Å}$).

La surface microporeuse est obtenue par différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine [108].

d. Détermination du volume microporeux [109, 116]

Le volume microporeux peut être déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich donnée par la formule suivante :

$$\log V_p = \log V_{\text{mic}} - D \cdot \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2$$

Où V_p : Volume poreux total pour P/P_0 donné (cm^3/g) ; il est donné par l'équation suivante

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

Où

V_{ads} : Volume du gaz adsorbé pour P/P_0 donné

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

V_M : Volume molaire (22414 cm^3/mol)

ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/ cm^3).

V_{mic} : Volume microporeux en cm^3/g (ramené aux conditions normales).

D : Facteur dépendant de la température et du système gaz-solide étudié : il est donné par l'équation suivante :

$$D = 2,303 \cdot K \cdot \left(\frac{R \cdot T}{\delta} \right)^2$$

Où : R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température;

K : Constante caractérisant la dimension des pores du solide ;

δ : Coefficient d'affinité de la vapeur. Il est égal à 0,33 pour l'azote à 77,35 K.

L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant $\log V_{ads}$ en fonction de $(\log (P_0/P))^2$ dans le domaine de pressions relatives [0,04 – 0,6] nous permet d'accéder au volume microporeux.

e. Détermination de la distribution poreuse

Pour une description complète de la texture du solide, il est souvent intéressant de connaître la manière dont le volume poreux et la surface spécifique se répartissent entre les pores des différents rayons.

Le procédé de détermination que nous avons utilisé est celui de **Barret, Joyner et Halenda**, appelé communément la méthode BJH. Cette méthode suppose que la forme des pores présents dans le solide est cylindrique.

Les courbes de répartition de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du rayon des pores sont obtenues à partir de la branche de désorption (l'isotherme de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre l'azote restant à l'état gazeux et l'azote condensé par capillarité), en portant sur un diagramme les valeurs de S_k ou de V_k en fonction du rayon des pores où S_k est la surface développée par les pores d'un diamètre donné et V_k le volume développé par ces pores.

La sommation sur toutes les valeurs de k des surfaces partielles S_k fournit la surface spécifique totale du solide examiné que l'on appelle surface spécifique cumulée notée S_{cum} .

On obtient de même une valeur cumulée du volume poreux noté V_{cum} .

Une étude comparative entre la surface spécifique BET (S_{BET}) et la surface cumulée obtenue par la méthode BJH (S_{cum}) peut nous fournir certaines indications supplémentaires sur la forme des pores présents dans le matériau [109, 108]:

- Si $S_{cum} > S_{BET}$: les pores peuvent être cylindriques fermés à une extrémité, ou être ouverts aux deux extrémités et posséder des parties de section importante séparées par des étranglements ; ils peuvent également être en forme de bouteille.

- Si $S_{cum} < S_{BET}$: les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales. De plus, différence importante peut être due à la présence de micropores dans le solide.

- Si $S_{cum} = S_{BET}$: les pores sont de formes tubulaires ouverts aux deux extrémités.

IV.2.3. Résultats et discussions

IV.2.3.1.Caractérisation physico-chimique des adsorbants utilisés

IV.2.3.1.1.Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)

✓ **Phosphate brut** : La diffraction des rayons X permet une identification précise des minéraux, cette méthode demeure indispensable dans le cas de roches et de minéraux à grain très fin. Toutefois, son emploi peut être difficile lorsque la roche comprend de nombreux minéraux [99,100]. Il ressort des résultats du minerai de phosphate brut la présence des éléments phosphatés et des éléments de la gangue (tableau 10, 11 et 12, figure 13)

Tableau IV.4 : Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate brut

Nature		Minéraux
Principaux	Eléments phosphatés	Carbonate-Hydroxylapatite, Hydroxylapatite, Carbonate-fluorapatite, Fluorapatite, Graftonite
	Eléments de la gangue	Dolomite, Dolomite-Ferroane, Larnite, Microcline, Gypse.
Secondaire	Eléments phosphatés	Apatite, Carbonate-apatite, Phosphate-Hydraté, Oxyde de phosphate de calcium, Carbonate-Hydroxylapatite Fluorian, Chlorapatite,
	Eléments de la Gangue	Quartz, Calcite, Argiles, Deerite, Ankérite, Bredigite, Hatrurite, Merwinite, Palygorskite, Norbergite, Hematite

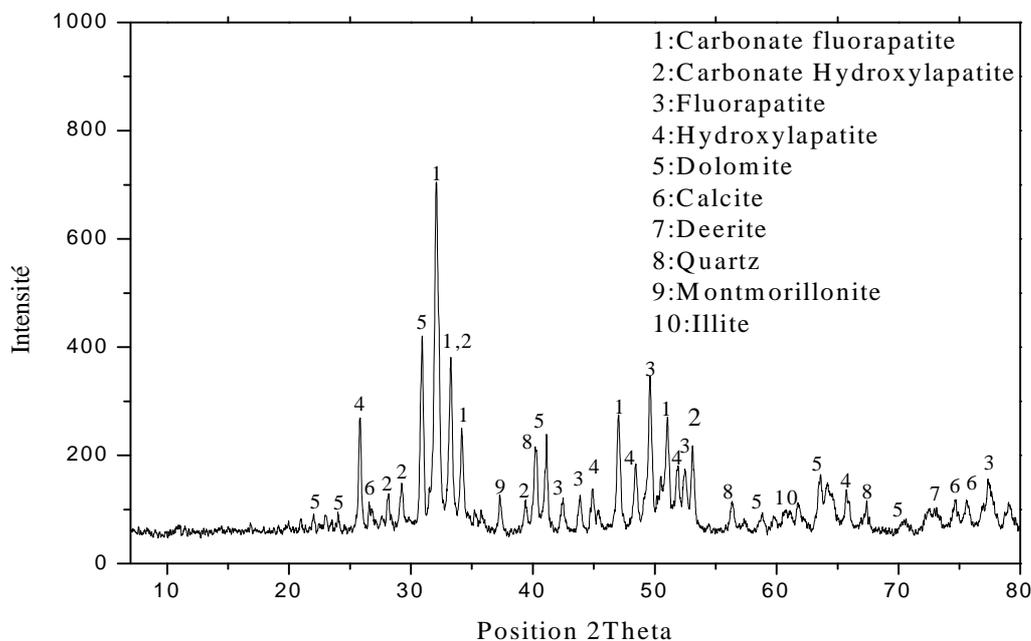


Figure IV.7 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut

Tableau IV.5: La liste des éléments phosphatés

Référence	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-003-0727	Apatite	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	3, 15, 29
00-004-0697	Carbonate-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	10, 16, 17
00-031-0367 00-021-0141	Carbonate-Fluorapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}(\text{OH})_{0,5}$	1, 6, 8,9, 10, 12, 18, 20
00-019-0272	Carbonate-Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	5, 6, 9, 10,12, 23, 24
00-021-0145	Carbonate-Hydroxylapatite Fluorine	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$	5, 10, 12
00-012-0263 00-024-0214	Chlorapatite	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	20, 25, 31
00-001-1011	Chloroapatite	$\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	29
00-018-0303	Phosphate hydrate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	16, 22
00-035-0496	Fluorapatite	$(\text{Ca,Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl})$	5, 10,15
00-012-0261	Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	3, 10, 15, 23
00-015-0876 00-034-0011	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	5, 10, 15, 16,18, 20, 23, 31, 37
00-002-0845	Fluorapatite	$\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$	1, 6,9, 15, 16, 18, 21, 29, 32
00-027-0250 00-035-0357	Graftonite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	5, 8, 10, 18, 19, 21, 21, 22, 26
00-024-0033 00-009-0432	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	3, 4, 6, 17, 19, 23, 25, 30,
00-003-0747	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4, 8,17, 19, 30,
00-001-0941	Oxyde de phosphate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	12, 29, 30

Tableau IV.6 : La liste des éléments de la gangue

Référence	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-036-0399	Berdigite	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	6, 11, 24
00-005-0586 00-024-0027	Calcite	CaCO_3	4, 22, 29,35, 36
00-019-0421	Deerite	$\text{Fe}_6(\text{Fe,Al})_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5$	15, 25, 34
00-033-0282	Ankérinite	$\text{Ca}(\text{Fe,Mg})(\text{CO}_3)_2$	9,11
00-011-0078 00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1,2, 7,14,16 ,26,27, 28,33
00-001-0942 00-005-0622	Dolomite	$\text{CaOMgO } 2(\text{CO}_2)$	7, 16, 26, 30, 33
00-034-0517	Dolomite,ferroan	$\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$	2, 9, 16, 30
00-004-0864 00-035-0816	Fluorite	CaF_2	18, 24
00-017-0445	Calcium Silicate (Hatrurite)	Ca_3SiO_5	9, 15, 21
00-005-0490 00-033-1161 00-046-1045	Quartz	SiO_2	12, 13, 15, 25, 32
00-009-0351	Larnite	Ca_2SiO_4	8, 11, 12, 14, 17, 21, 23
00-035-0591	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	4,8,15,18
00-019-0926	Microcline	KAlSi_3O_8	2, 7, 10, 19, 21
00-011-0686	Norbergite	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{F}_2$	6, 11, 24
00-033-0664	Hematite	Fe_3O_3	2, 9, 32
00-002-0056	Illite	$(\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	2, 3, 16, 29
00-021-0816 00-033-0311	Gypse	$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8, 9, 19
00-020-0688	Palygorskite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2, 15, 29
00-002-0037	Montmorillonite	$\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$	2, 6, 11 ,17

✓ **Fractions granulométriques :** Les diffractogrammes de la figure IV.14 (a, b, c, d)

correspondent respectivement à la fraction grossière, à la fraction intermédiaire et à la fraction fine par comparaison au phosphate brut. Ils montrent l'existence des mêmes espèces minéralogiques aussi bien en éléments phosphatés qu'en éléments de la gangue, ce qui exclut la présence de nouvelles phases identifiées dans le phosphate brut. Par ailleurs les pics caractéristiques des éléments phosphatés sont plus intenses dans la fraction intermédiaire que dans le brut, la fraction grossière et la fraction fine. Cette dernière renferme des minéraux constituant la phase argileuse (illite et montmorillonite), de la dolomite et de la calcite.

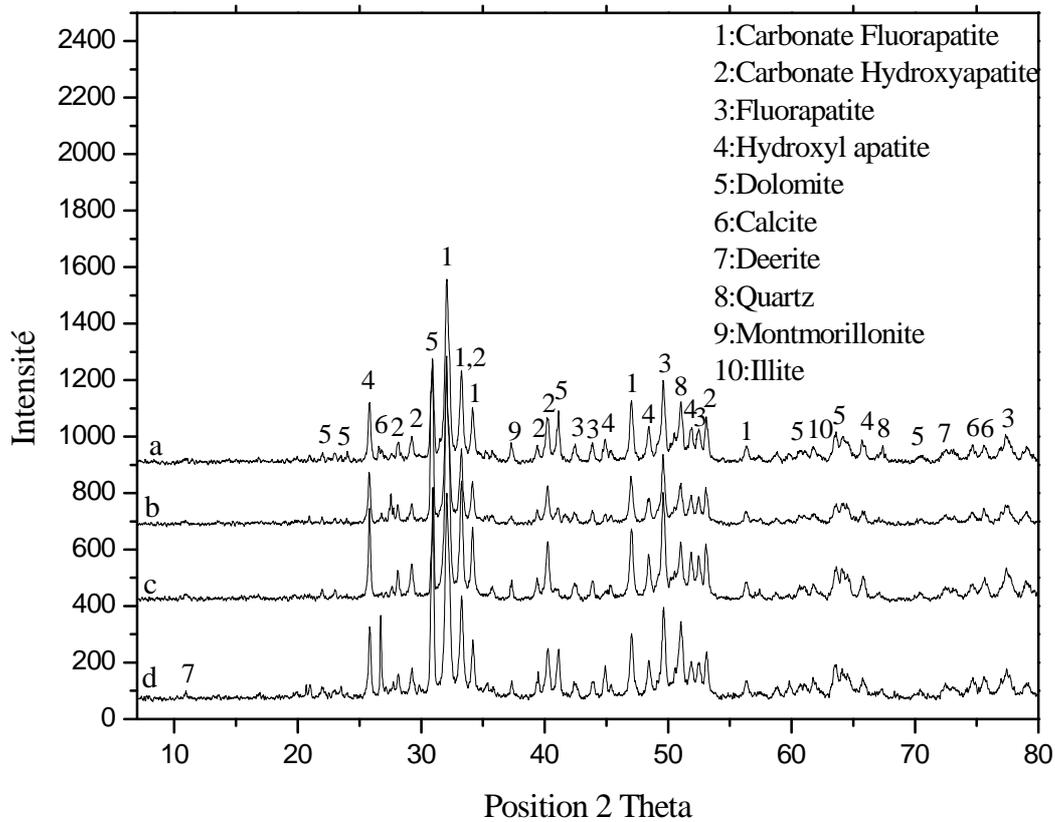


Figure IV.8: Diffractogramme de RX des échantillons FB(a), FG(b), FI(c) et FF(d)

Tableau IV.7: Analyses chimiques de la fraction intermédiaire du phosphate noir [80].

Classes (mm)	%P ₂ O ₅	% MgO	% CaO	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% Na ₂ O	% K ₂ O	% PF
>500	26.48	4.07	47.4	4.79	1.04	0.46	0.71	0.21	14.82
125-500	29.6	2.37	49.39	3.99	0.84	0.41	0.825	0.232	12.31
<125	23.00	6.05	44.84	5.375	1.127	0.412	0.98	0.415	17.04

Le lavage par l'eau distillé de phosphate brut montre la disparition des fines argileuses (montmorillonite et illite) et quelques pics caractéristiques de la dolomite comme le montre la figure IV.9.

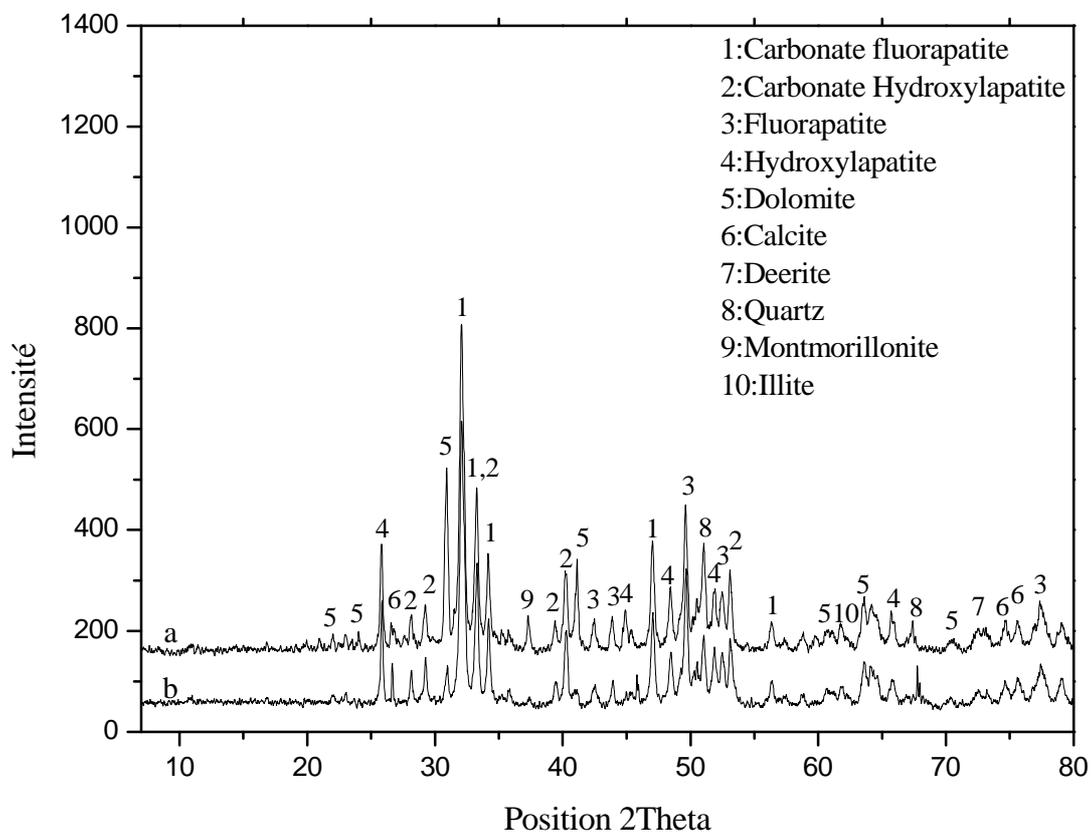


Figure IV.9: Diffractogrammes des RX des échantillons PB (a) avant et (b) après lavage

✓ **Phosphate brut attaqué par HCl** : Le traitement chimique par attaque acide

chlorhydrique de phosphate brute a comme conséquence la dissolution des carbonates (dolomite et calcite) et l'apparition d'un nouveau pic (calcium phosphate hydraté) comme on le constate (figure 16).

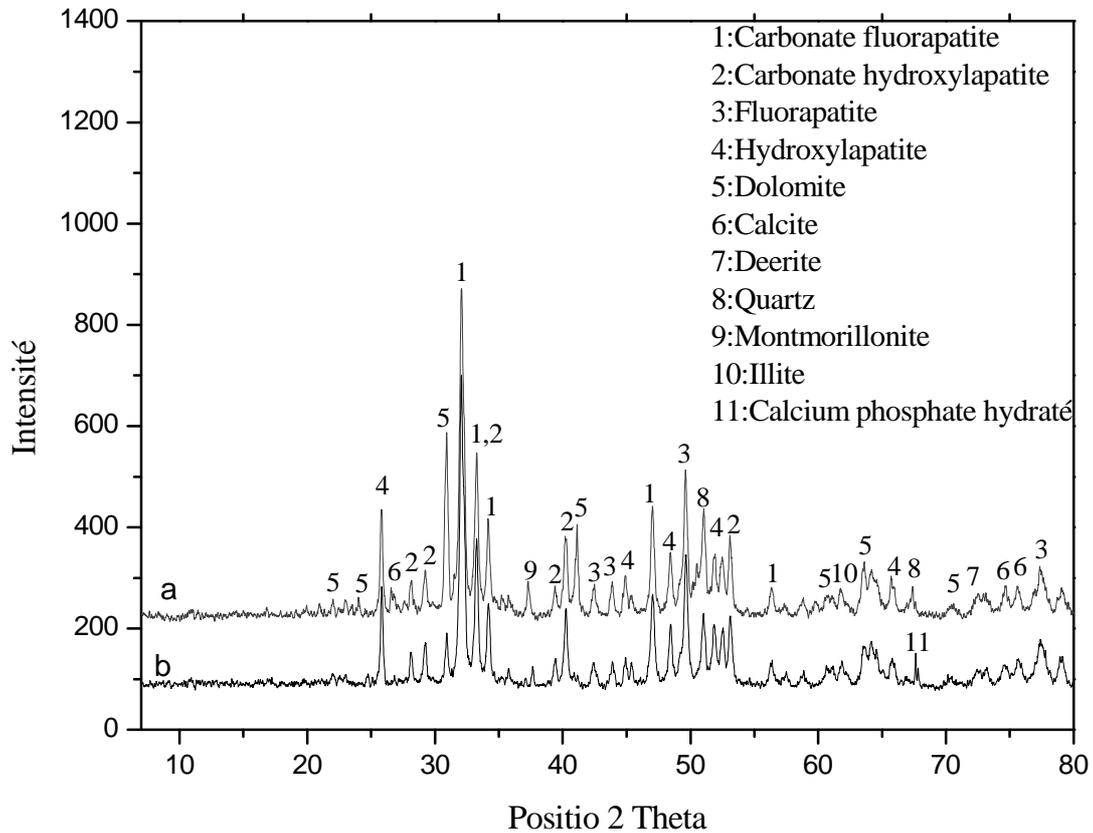


Figure IV.10: Diffractogramme des RX des échantillons PB (a) avant et (b) après attaque acide (HCl).

✓ **L'apatite synthétique:** La synthèse de l'apatite nous montre la disparition de la majorité des pics caractéristiques des éléments carbonatés. Les résultats sont présentés sur le diffractogramme de la figure IV.11.

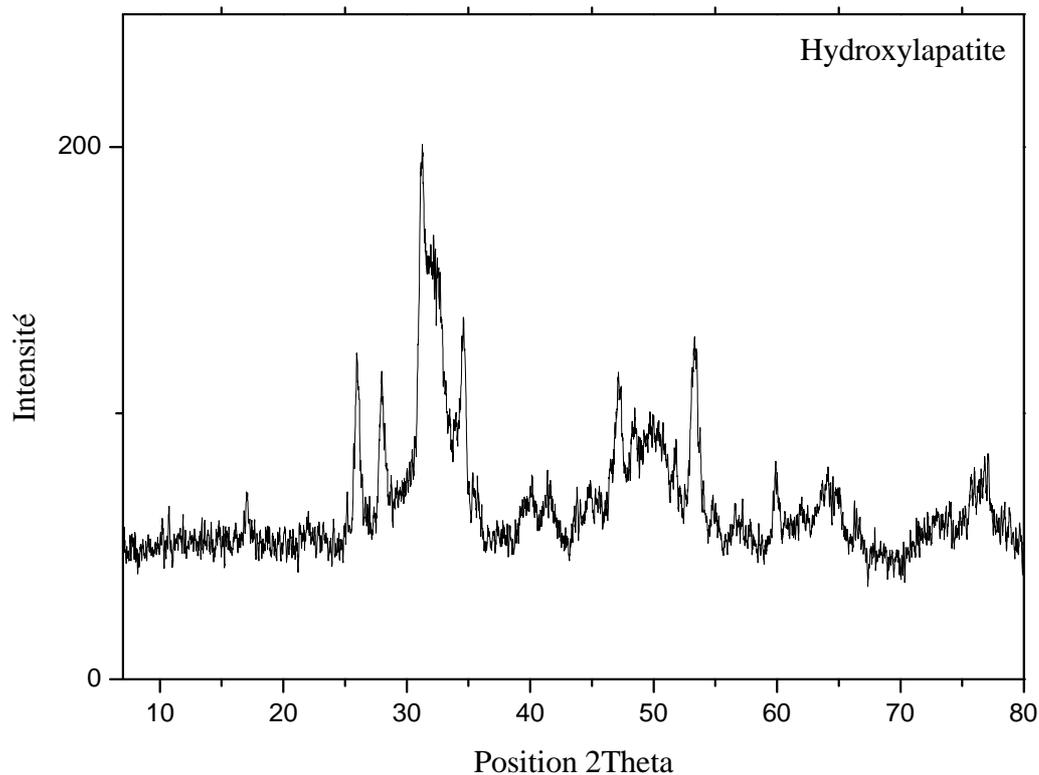


Figure IV.11: Diffractogramme de l'apatite synthétique

IV.2.3.2. Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Phosphate brut et les fractions granulométriques : Les spectres IR obtenus pour l'échantillon de phosphate brut et les trois fractions significatives de phosphate brut sont rapportés sur la figure IV.12 suivante :

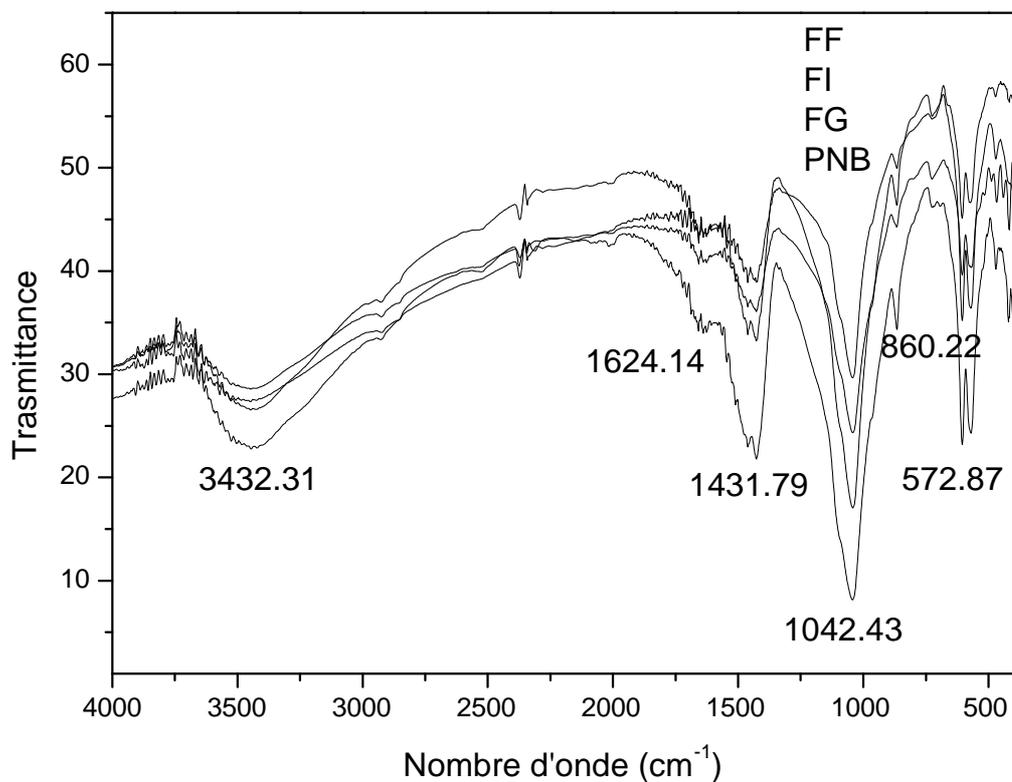


Figure IV.12: Spectres infrarouges des échantillons (FF, FI, FG, PNB)

L'identification et les positions des bandes observées par l'IR pour les différents échantillons étudiés sont rapportées par tableau IV.8.

Tableau IV.8: Position et identification des bandes observées par IR des échantillons étudiés

Position en (cm^{-1}) et intensité des bandes	Identification des bandes
572.87	Ions PO_4^{2-}
860.22	CO_3^{2-}
1042.43	Ions PO_4^{3-}
1431.79	CO_3^{2-} apatitique
1624.14	Carbonate
3432.31	Elongation OH

Il ressort de ces résultats que Les échantillons (FF, FI, FG, PNB) ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- ainsi que l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions OH^- se distingue clairement entre ces échantillons.

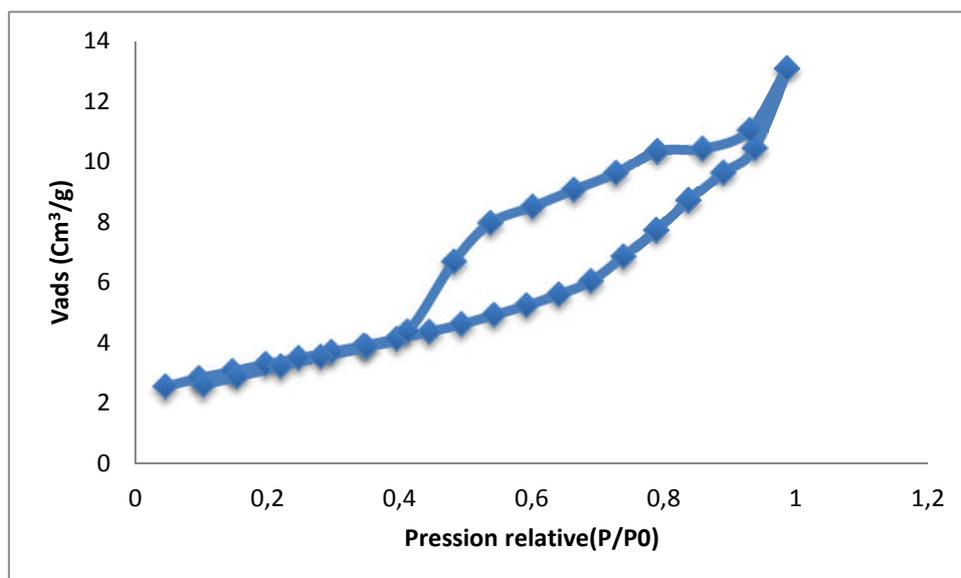
IV.2.3.3.Caractérisation texturale

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77,35 K). Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme et la taille de ces pores ainsi que la distribution poreuse.

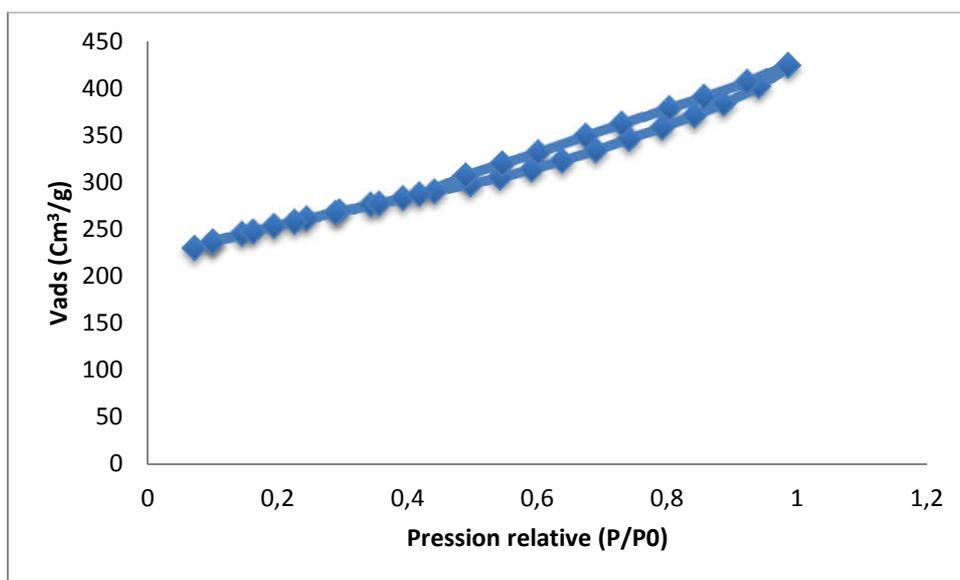
a. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35 K

L'allure des isothermes d'adsorption est une, parmi les indicateurs des formes et des caractéristiques texturales des matériaux solides. C'est une donnée expérimentale objective qui doit être tout d'abord prise en considération avant de tenter d'obtenir des informations quantitatives.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont tracées, pour les deux adsorbants (Phosphate noir de Kef EsSennoun et le Charbon actif), en reportant le volume adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative. Les résultats obtenus sont tracés sur les figures IV.13 et IV.14 ci-dessous :



FigureIV.13: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par le phosphate noir de Kef Essenoun



FigureIV.14: Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote par le charbon actif

Les isothermes d'adsorption de gaz azote, obtenues sur les deux matériaux s'apparentent au type **IV** de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants mésoporeux dont le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å [108]. De plus, les courbes présentent une hystérésis lors de la désorption. Nous avons identifié la ressemblance de cette hystérésis avec le type H₃ selon la classification de l'IUPAC. En effet,

la boucle d'hystérésis de type H₃ peut être attribuée aux solides ayant des pores en fente [108, 117].

b. Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des matériaux

Cette étude a pour but l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote en vue de déterminer les caractéristiques texturales et poreuses des matériaux, à savoir; la surface spécifique, le volume poreux total, le rayon moyen des pores et la distribution poreuse.

IV.2.3.3.1. Détermination de la surface spécifique

Malgré les nombreuses réserves formulées par les spécialistes à l'encontre de la théorie de BET [108], son utilisation demeure encore actuellement à la base de tous les calculs d'aires spécifiques effectués à partir des données expérimentales d'adsorption. En effet, l'équation transformée BET est utilisée comme une équation de référence pour le calcul de la constante C et la quantité de matière (masse, volume ou nombre de mole) nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote obtenus sont exploités pour le calcul des surfaces spécifiques en appliquant la théorie de BET. Pour obtenir la surface spécifique de ces adsorbants, il faut d'abord trouver le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation transformée BET est applicable [108, 112].

Dans le domaine $0,05 < P/P_0 < 0,35$, la représentation des données expérimentales dans le diagramme $(P/P_0, 1/(V_{ads} (P_0/P-1)))$ est une droite pour les deux matériaux. L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet d'accéder à la constante C et à V_m , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon en appliquant l'équation BET. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.15.

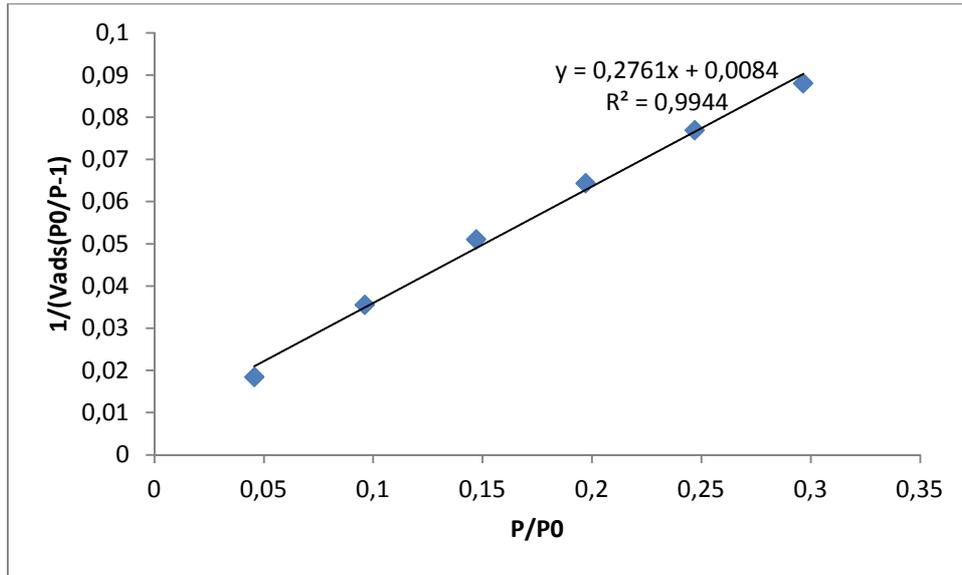


Figure IV.15: Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur le phosphate noir

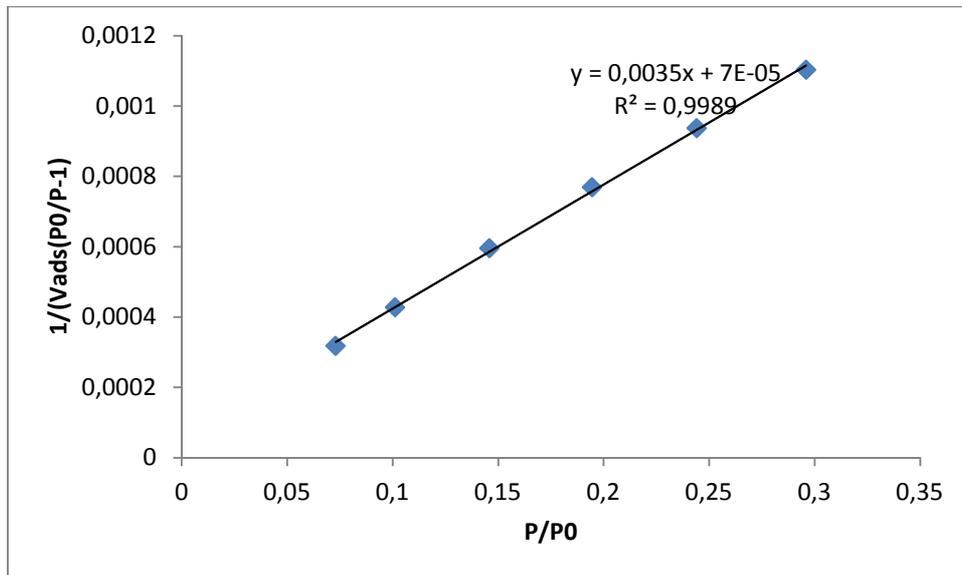


Figure IV.16: Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur le charbon actif

Tableau IV.9: Données du modèle BET pour le phosphate naturel noir et le charbon actif

Adsorbats	Pente(α)	Ordonnée à l'origine(β)	$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$	$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ (cc/g d'adsorbat)	SBET (m ² /g) =4,356*V _m
Phosphate noir	0,276	0,008	35,5	3,5211	15,337
Charbon actif	0,003	7.10 ⁻⁵	43,857	325,732	1418,888

Selon la littérature, il est fondamental de vérifier par les tests ci-dessous (a, b et c), que les valeurs de C et de V_m calculées à partir de la loi BET sont cohérentes [108].

Test a : Test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

La valeur de V_m calculée à partir de l'équation BET doit être comprise entre les valeurs expérimentales du volume adsorbé dans le domaine de pression choisis pour appliquer la loi BET :

- **Pour le phosphate noir :** 2,5193 < V_m=3,5211 < 13,1008

2,5193 cm³/g représente la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,045660 et la valeur 13,1008 cm³/g celle correspondant à la pression relative 0,986396.

La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisis pour appliquer la loi BET, d'où le premier test (test a) est vérifié pour le phosphate noir.

- **Pour le charbon actif :** 229,6767 < V_m=325,732 < 424,5981

229,6767 cm³/g représente la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,0729660 et la valeur 424,5981 cm³/g celle correspondant à la pression relative 0,986515.

La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisis pour appliquer la loi BET, d'où le premier test (test a) est vérifié pour le charbon actif.

Test b : test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

On utilise l'équation BET pour calculer, à partir de la valeur de C, la valeur de la pression relative (P/P₀) à laquelle la couche monomoléculaire doit théoriquement se former en utilisant la relation suivante:

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C+1}}$$

La valeur ainsi calculée doit coïncider avec l'abscisse du point lue directement sur l'isotherme d'adsorption et pour lequel $V_{\text{ads}} = V_m$.

- **Pour le phosphate noir**

$$\frac{1}{1+\sqrt{c}} = \frac{1}{1+\sqrt{3,5211}} = 0,34765$$

$$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{V_m} = 0,34765$$

Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{\text{ads}} = V_m = 3,8782 \text{ cm}^3/\text{g}$

- **Pour le charbon actif**

$$\frac{1}{1+\sqrt{c}} = \frac{1}{1+\sqrt{325,732}} = 0,052498$$

Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{\text{ads}} = 229,6767 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Test c : test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

Il est intéressant de noter que, dans le domaine où l'équation transformée BET s'applique, le terme $V_{\text{ads}} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 pour (le phosphate noir et le charbon actif). Ce n'est plus le cas pour les autres points expérimentaux, hors de ce domaine, pour lequel ce terme décroît malgré l'augmentation de P/P_0 . Cette observation peut être utilisée pour limiter automatiquement le nombre de points expérimentaux utilisés pour l'application de la loi BET.

• **Pour le phosphate noir**

Dans le domaine $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,35$, le terme $V_{\text{ads}} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 , mais dès qu'on dépasse la valeur 0,35 on a diminution de ce dernier. Donc la loi BET est applicable à l'intérieur de ce domaine.

- **Pour le charbon actif**

Pour ce matériau, on a appliqué la loi de BET dans le domaine restreint $0,05 \leq P/P_0 \leq 0,25$. Après vérification des valeurs du terme $V_{ads} (1-P/P_0)$, on trouve que sa valeur décroît à partir de $P/P_0 = 0,3$ malgré l'augmentation de P/P_0 . De là, on conclut qu'on a bien choisi le domaine restreint de pression pour appliquer la loi de BET.

IV.2.3.3.2.Détermination du volume poreux total

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposés liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide [108].

Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0 = 1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue (valeur donnée en conditions STP) par le coefficient de conversion qui est égal à 0,001547 [117].

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35K, figure 19 et 20, on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation (à $P/P_0 = 0,986$) est égal à :

- **le phosphate noir** : $V_{pt} = 13,1008 * 0,001547 = 0,02026 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'adsorbant
- **Le charbon actif** : $V_{pt} = 424,5981 * 0,001547 = 0,65685326 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'adsorbant.

IV.2.3.3.3.Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes

Afin de mettre en évidence la microporosité, la littérature 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 soit de l'équation de Halsey, soit de l'équation de Harkins-Jura ou bien tirée directement à partir du tableau de De Boer [108, 109].

A titre comparatif, nous avons tracé sur les figures(IV.17,IV.18) la variation de l'épaisseur de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative d'équilibre, obtenue à partir de l'équation de Harkins et Jura.

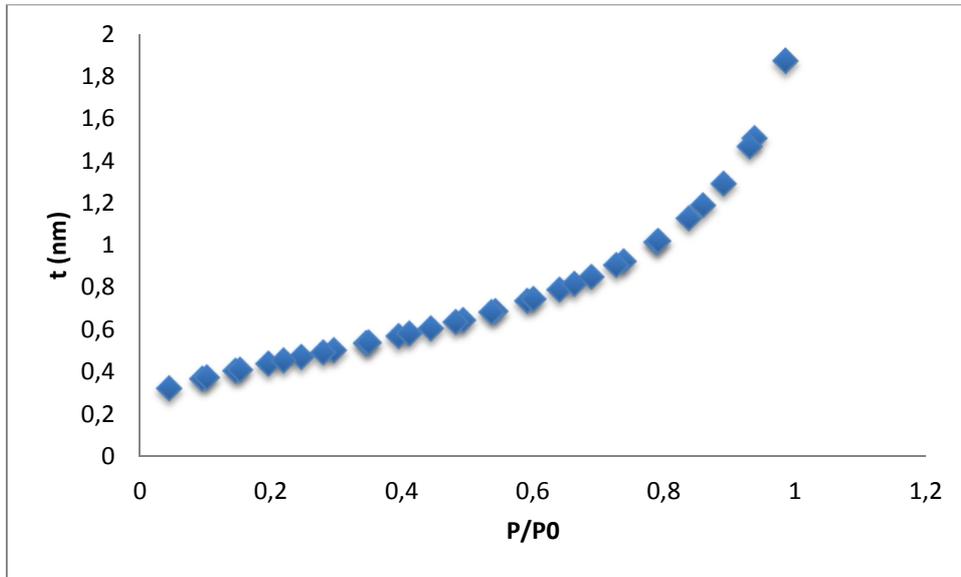


Figure IV.17: Variation de l'épaisseur t de la multi couche de phosphate brut

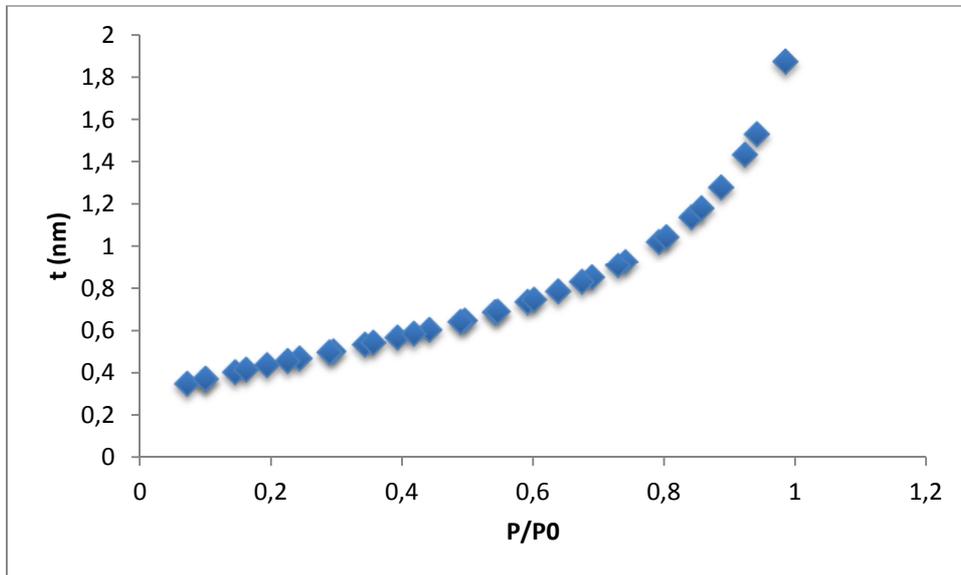


Figure IV.18: Variation de l'épaisseur t de la multi couche de charbon actif

Les figures montrent que la courbe universelle t de De Boer est bien représentée par l'équation de Harkins et Jura, tant que la pression relative ne dépasse pas 0,8 ; cette équation est souvent utilisée pour le calcul des aires externes par la méthode t .

Pour des pressions relatives d'équilibre supérieures à 0,8, les valeurs expérimentales de De Boer ne sont représentées par aucune 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 [108].

Nous donnons sur les figures ci-dessous, les courbes transformées t , obtenues avec l'équation de Harkins et Jura pour le phosphate noir et le charbon actif.

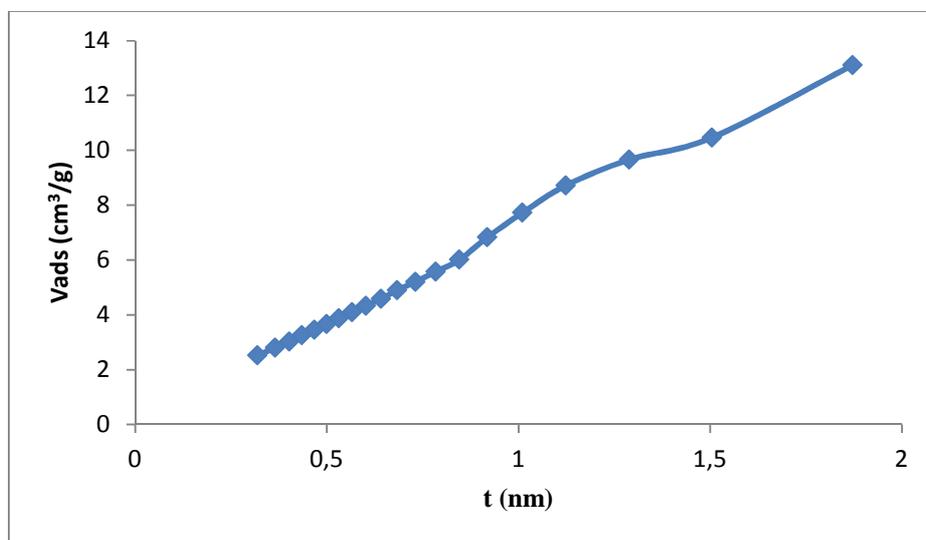


Figure IV. 19: Diagramme t -plot de phosphate brut

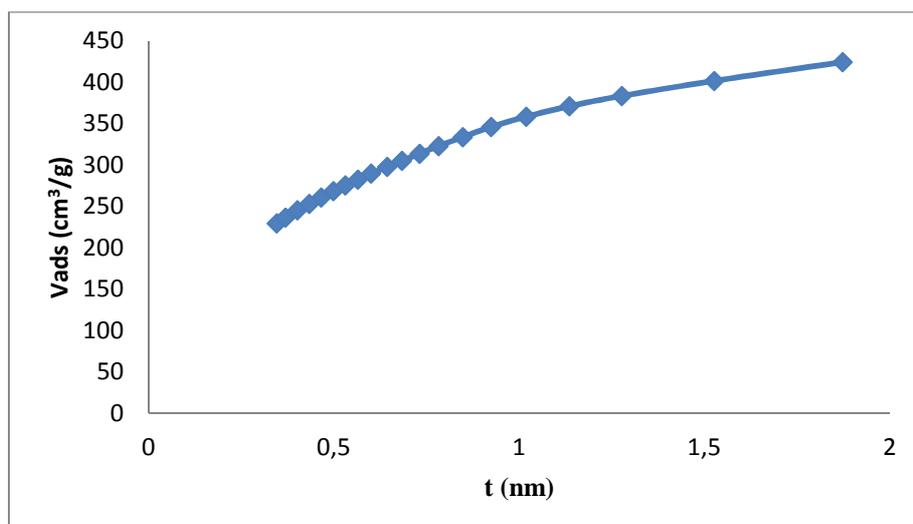


Figure IV.20: Diagramme t -plot de charbon actif

L'examen des courbes des figures IV.19, et IV.20 obtenues sur les échantillons de phosphate noir et de charbon actif respectivement montre que les courbes transformées t correspondent à la forme II de De Boer [109]. La forme II de De Boer correspond aux adsorbants mésoporeux. Lorsque la pression augmente, le solide adsorbe une quantité de vapeur plus grande que celle correspondant à la formation de la couche d'épaisseur t . Ceci indique qu'il y a présence d'une condensation capillaire dans les deux matériaux [108, 109].

L'application de la méthode t -plot nous permet de déterminer d'une part, la surface microporeuse et le volume des ultramicropores et d'autre part, la surface externe qui représente la surface des mésopores et de la surface non poreuse. La surface externe est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe t -plot, dans le domaine $3,5\text{\AA} < t < 5\text{\AA}$ [118], en multipliant cette pente par 15,47 [117]. Quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (BET) et la surface externe [112, 113, 108]. Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine [119].

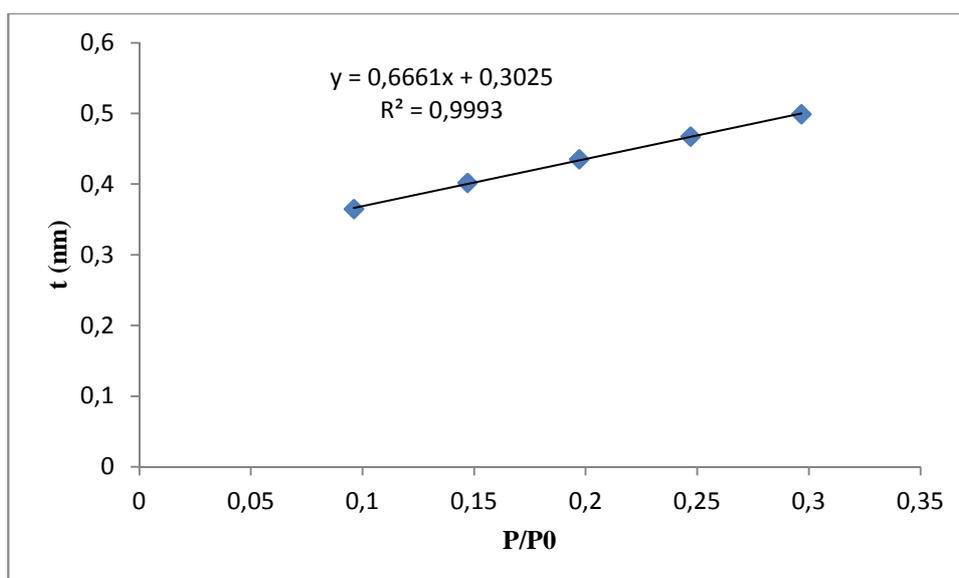


Figure IV.21: courbe t -Plot (partie $0,35 \text{ nm} < t < 0,5 \text{ nm}$) de phosphate noir

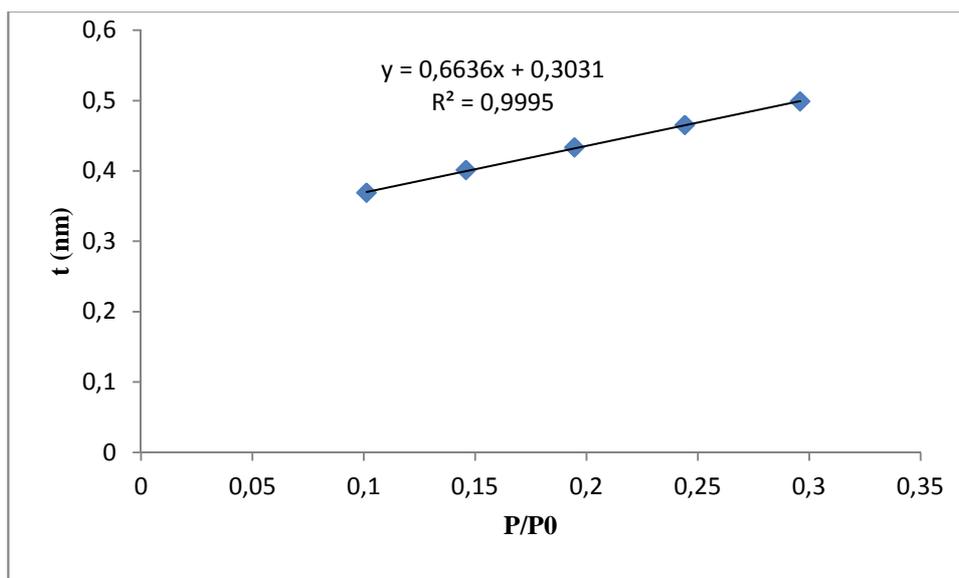


Figure IV.22: courbe t-Plot (partie $0,35 \text{ nm} < t < 0,5 \text{ nm}$) de charbon actif

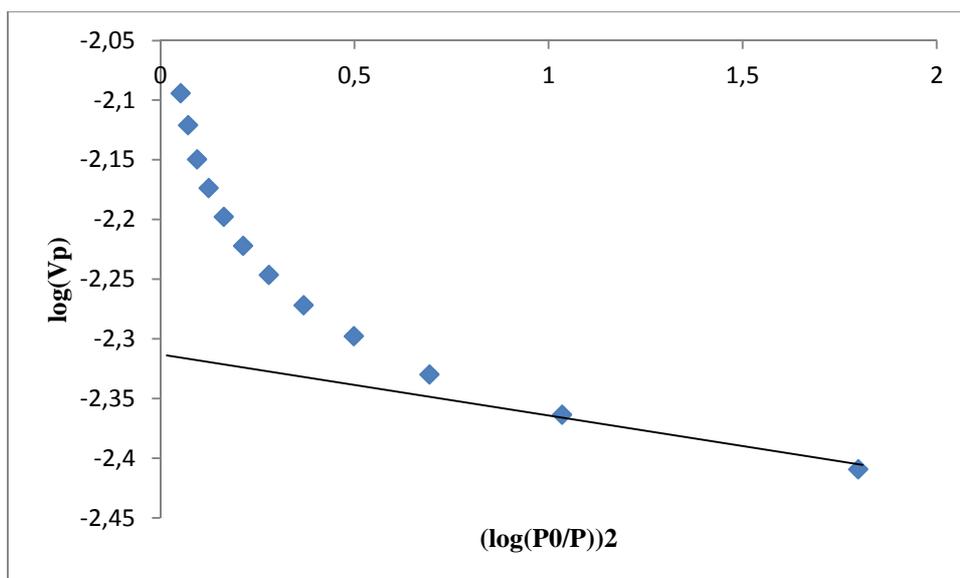
Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.10: Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe

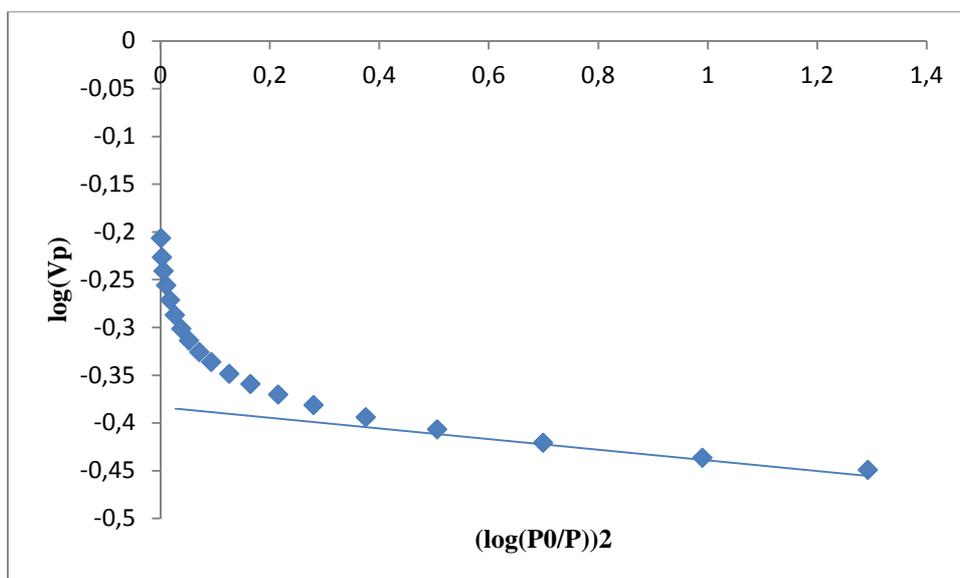
Adsorbants	Phosphate noir	Charbon actif
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	15,337	1418,888
Pente (a)	0,666	0,663
$S_{\text{ext}} (\text{m}^2/\text{g}) = a \times 15,47$	10,303	10,256
Surface microporeuse ($\text{m}^2/\text{g}) = S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$	5,034	1408,632
Volume des ultramicropores (cm^3/g)	0,302	0,303

IV.2.3.3.4. Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux de phosphate noir et de charbon actif est déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich, en portant en diagramme la valeur de $\log V_p$ en fonction de $(\log (P_0/P))^2$. Nous donnons ci-dessous, les courbes transformées de Dubinin-Radushkevich du matériau phosphate noir et le charbon actif sur les figures IV.28 et IV.29. Il faut souligner que cette relation n'est rigoureusement valable que pour les faibles valeurs de pression [109]. La valeur de $\log V_{\text{mic}}$ s'obtient par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue. La valeur du volume microporeux est habituellement exprimé en cm^3 de liquide / g d'adsorbant.



FigureIV.23 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de phosphate brut



FigureIV.24 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de charbon actif

A partir des figures 23 et 24, on remarque que les points expérimentaux relatifs aux deux matériaux, pour les faibles pressions, se placent sur une droite dont l'ordonnée à l'origine définit la valeur du volume d'azote adsorbé dans les micropores (V_{mic}) et donc le volume développé par les micropores du solide. Les résultats obtenus sont donnés sur le tableau 11 ci-dessous :

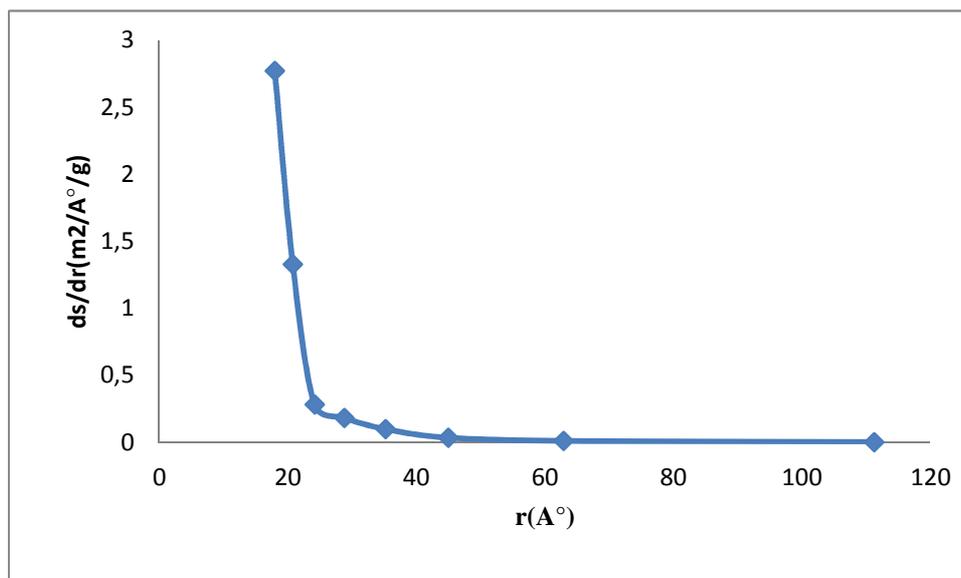
Tableau IV.11: Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich des deux matériaux.

Systems	Charbon actif	Phosphate noir
Ordonnée à l'origine	-0,39	-2 ,32
V_{mic}	0,677	0,098

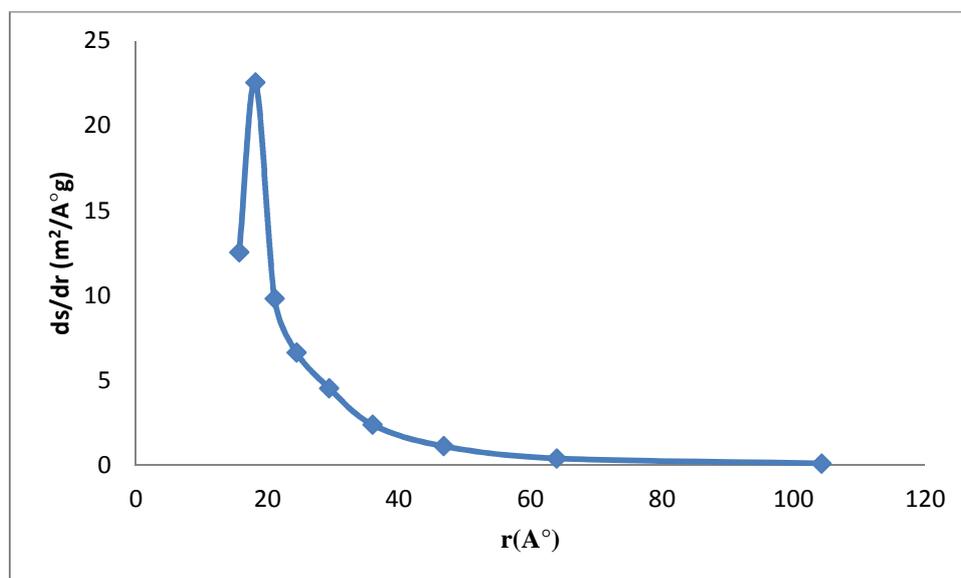
IV.2.3.3.5.Détermination de la distribution poreuse

Les indications globales de caractérisation texturale notamment la surface spécifique, le volume poreux et le rayon moyen des pores sont insuffisantes pour une description complète de la texture du solide. Il est souvent plus intéressant de connaître la manière dont la surface et le volume poreux se répartissent entre les différents rayons. Cette étude (volume et surface cumulés des pores, répartition des surfaces et des volumes des pores, le diamètre des pores) a été réalisée par la méthode BJH qui consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption ou de désorption de l'azote à 77,35 K.

Les courbes de répartition des volumes et des surfaces des pores correspondantes aux deux adsorbants phosphate noir et charbon actif en utilisant l'isotherme d'adsorption, sont tracées sur les figures ci-dessous. Une récapitulation de tous nos résultats est mentionnée dans le tableau IV.12.



FigureIV.25: Répartition de la surface des pores de phosphate noir en adsorption (méthode BJH)



FigureIV.26: Répartition de la surface des pores de charbon actif en adsorption (méthode BJH)

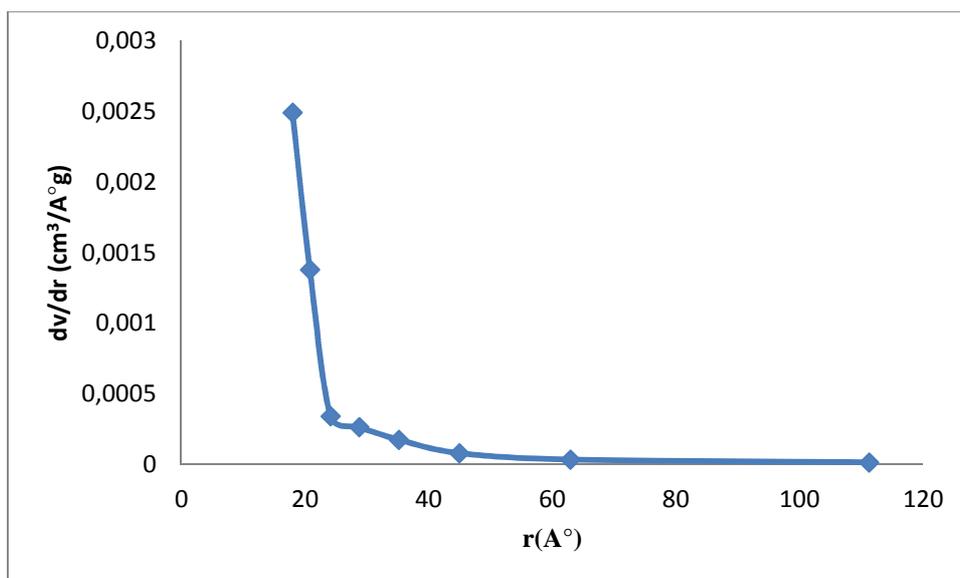


Figure IV.27: Répartition de volume des pores de phosphate noir en adsorption (méthode BJH)

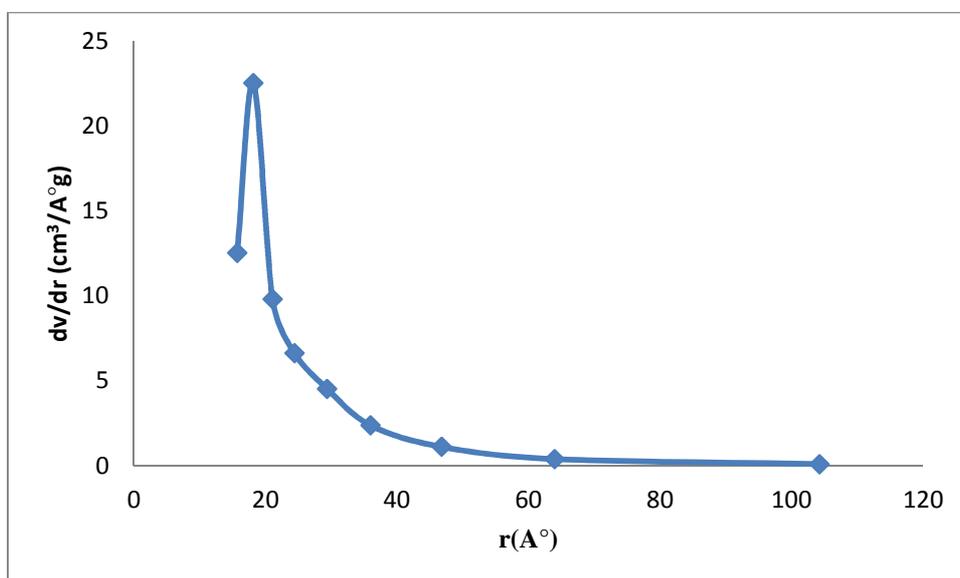


Figure IV.28: Répartition de volume des pores de charbon actif en adsorption (méthode BJH)

L'examen des figures représentées ci-dessus montre que les courbes représentatives de la répartition des surfaces et des volumes des pores montrent un maximum pour une valeur de rayon de 17,96 Å pour le phosphate noir et 18,15 Å pour le charbon actif. Ceci indiquerait que le diamètre de pores est voisin de 36 Å pour le phosphate noir et 36.30 Å pour le charbon actif. Ces tailles de diamètre représentent la famille des mésopores ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) [109].

Tableau IV.12: Caractérisation des pores de charbon actif et de phosphate noir de kefEssennoun.

Matériaux	Phosphate noir	Charbon actif
Volume cumulé des pores en adsorption $V_{cum}(\text{cc/g})$	0,018	0,304
Volume poreux total $V_{tot}(\text{cc/g})$	0,02026	0,6568
Surface cumulée des pores en adsorption $S_{cum}(\text{m}^2/\text{g})$	15,383	217,990
$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$	15,337	1418,888
Diamètre moyen des pores par BET $(4V_{tot}/S_{BET})(\text{Å})$	52,8395	18,5159

Une étude comparative entre la surface spécifique BET (S_{BET}) et la surface cumulée obtenue par la méthode BJH (S_{cum}) peut nous fournir certaines indications supplémentaires sur la forme des pores présents dans les deux types de matériaux :

- **Pour le phosphate noir:** $S_{cum} > S_{BET}$, les pores peuvent être cylindriques fermés à une extrémité, ou être ouverts aux deux extrémités et posséder des parties de section importante séparées par des étranglements ; ils peuvent également être en forme de bouteille.
- **Pour le charbon actif :** $S_{cum} < S_{BET}$, les pores contiennent de nombreuses cavités sphéroïdales. De plus, différence importante peut être due à la présence de micropores dans le solide.

Les résultats de la caractérisation texturale obtenus sur les deux matériaux (Phosphate noir et Charbon actif) sont regroupés dans le tableau IV.13.

Tableau IV.13: Tableau récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale des deux échantillons.

Adsorbant	Phosphate noir	Charbon actif
V_{tot} (cm ³ /g) : volume total	0,02026	0,6568
S_{BET} (m ² /g) : Surface spécifique par la méthode de BET	15,337	1418,888
$dp = 4V_{\text{tot}}/S_{\text{BET}}$ (Å) :Diamètre moyen des pores	52,8395	18,5159
S_{ext} (m ² /g) : surface externe (non microporeuse)	10,303	10,256
S_{mic} (m ² /g) : Surface des micropores	5,034	1408,632
V_{mic} (cm ³ /g) : Volume microporeux total	0,098	0,677
V_{ultra} (cm ³ /g) : Volume des ultramicropores	0,302	0,303

A partir de la caractérisation texturale, on conclut que :

- Les deux matériaux possèdent des pores en forme de fente.
- Les deux matériaux sont mésoporeux.
- Les deux matériaux contenant à la fois des mésopores et des micropores.

IV.2.3.2.Adsorption des colorants textiles

Après la caractérisation des échantillons de phosphates naturels (brut et les trois fractions), l'apatite synthétique et le charbon actif utilisés, nous avons étudié l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination des colorants de l'industrie textile le jaune Drimarène et le rouge solophényl par le phosphate noir brute, les différentes fractions granulométriques, le phosphate après attaque acide, l'apatite synthétisée ainsi que le charbon actif.

IV.2.3.2.1.Paramètres étudiés

Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres suivants sur le pourcentage de décoloration par les différents échantillons de phosphate en comparaison avec le charbon actif : - La masse de l'adsorbant;

- Le pH de la solution;
- Le temps de contact;

IV.2.3.2.2. Protocole expérimental

L'étude de l'adsorption des colorants sur le charbon actif, les phosphates, et l'influence des différents paramètres a été réalisée en régime statique en utilisant le dispositif montré sur la figure 35 ci-dessous. Le système permet d'avoir un meilleur contact entre adsorbât-adsorbant, en évitant toute décantation de l'adsorbant [103]. La température est maintenue constante durant toute l'expérience, en raison de son effet sur le phénomène d'adsorption.

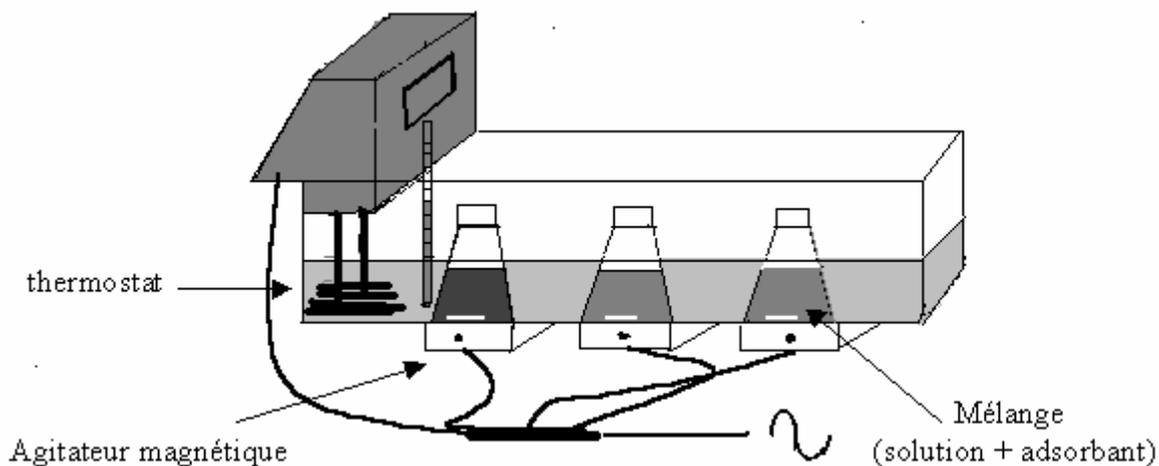


Figure IV.29: Schéma dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

Le montage comprend un bain thermostaté dans lequel plongent des mélanges réactionnels (solutions colorées et l'adsorbant) contenus dans des erlens. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. On effectue des prélèvements de la solution que l'on filtre pour déterminer la concentration résiduelle du colorant.

IV.2.3.2.3. Préparation des solutions

Pour réaliser les différentes expériences de l'adsorption, on a préparé des solutions mères en colorants à une concentration $C_0 = 20$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 20 mg de colorant dans 1L d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.

IV.2.3.2.4. Détermination de λ_{\max}

Pour chaque colorant, la mesure de λ_{\max} a été faite avec des solutions de concentrations de 20 mg/L en colorants préparées précédemment. Les résultats obtenus sont respectivement de 228 nm pour le jaune réactif et de 212 nm pour le rouge direct.

IV.2.3.2.5. Courbes d'étalonnage de l'appareil

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants préparées par dilution variait entre 2 et 16 mg/L pour les deux colorants (jaune réactif, rouge direct). Les absorbances aux longueurs maximales en fonction des différentes concentrations sont présentées respectivement dans les tableaux IV.14, IV.15 et sur les figures IV.30, IV.31.

Tableau IV.14: Absorbance = f(C) à $\lambda_{\max} = 228$ nm pour le jaune réactif

C (mg/L)	2	4	6	8	10	12	14	16
Absorbance	2,419	0,755	1,126	1,414	1,738	1,399	2,252	1,602

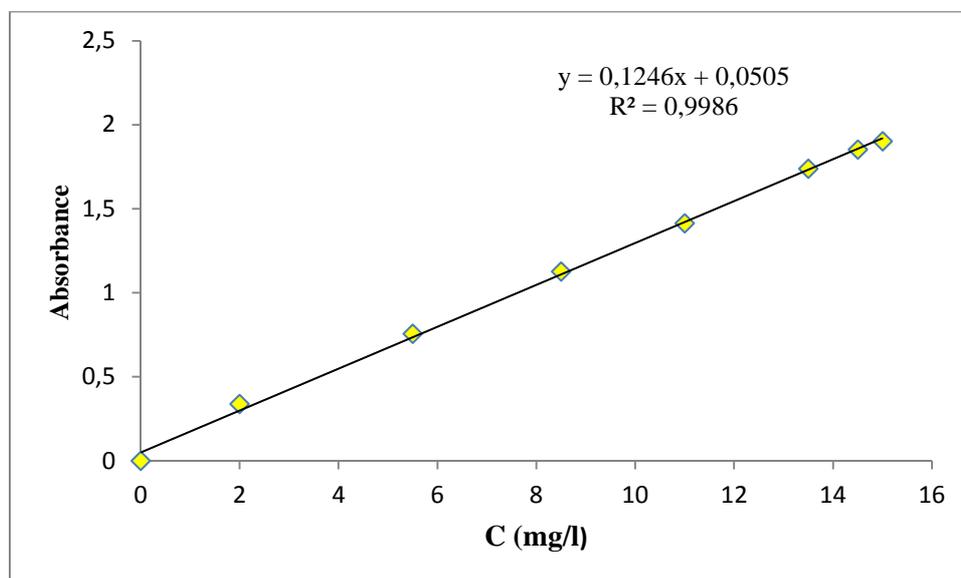


Figure IV.30 : Courbe d'étalonnage du jaune réactif

Tableau IV.15: Valeurs d'absorbance = f(C) à $\lambda_{\max} = 212 \text{ nm}$ pour le rouge directe

C (mg/L)	2	4	6	8	10	12	14	16
Absorbance	0,490	0,804	1,074	1,348	1,504	1,698	1,797	1,970

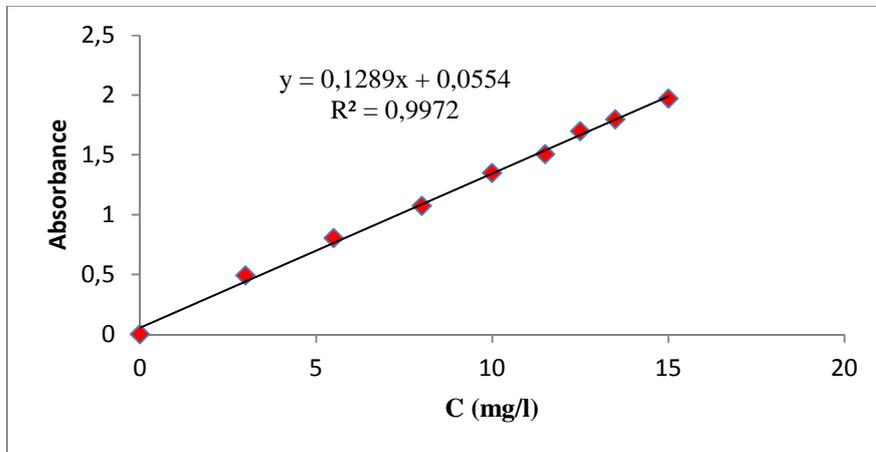


Figure IV.31: Courbe d'étalonnage du rouge directe

IV.2.3.2.6.Méthode d'analyse

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L$$

Avec:A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté

L : L'épaisseur de la cellule optique

C : La concentration du soluté.

✓ Calcul des quantités adsorbées

* Quantités adsorbées : $Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_{\text{eq}}) / R$

* Pourcentage de décoloration : $P (\%) = 100 * (C_0 - C_{\text{eq}}) / C_0$

Avec : Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

C_0 : Concentration initiale en mg/l.

C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/l.

R: masse d'adsorbant par unité de volume de solution (g/l)=masse de l'échantillon (mg)/volume de la solution (l).

IV.2.3.2.7.Résultats et discussions des tests d'adsorption

IV.2.3.2.7.1.Adsorption par les phosphates naturels (brut et fractions granulométriques) et comparaison avec le charbon actif

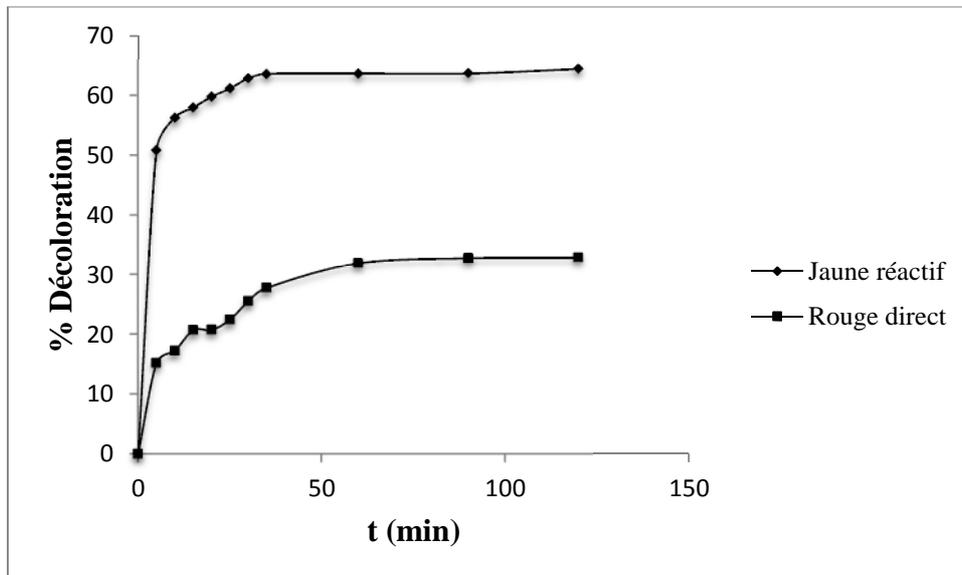
Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de chaque matériau vis-à-vis des deux colorants. Ils concernent, l'effet du temps de contact, l'effet de masse, l'effet de pH et l'effet des fractions granulométrique.

IV.2.3.2.7.1.1.Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption des deux colorants

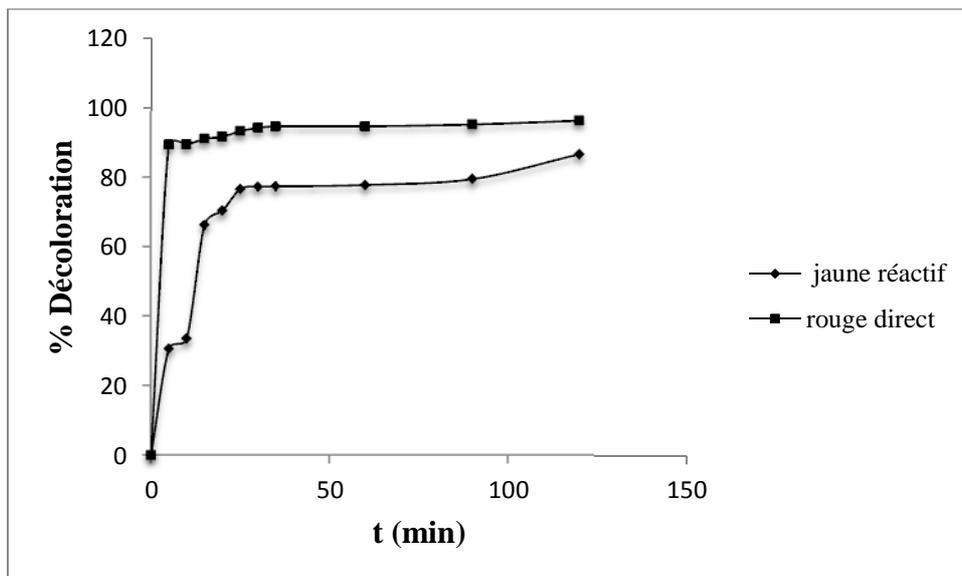
Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement, le temps de contact, la granulométrie de l'adsorbant, le pH initial de la solution. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde $\lambda = 212$ nm pour le rouge Solophényl et $\lambda = 228$ nm pour le jaune Drimarene qui correspond aux longueurs d'ondes maximales descolorants.

a. Influence du temps de contact

Les cinétiques de rétention décrivent les vitesses de réactions qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption des deux colorants textiles pour une concentration initiale de 20 mg/l, avec des masses de 1 g/l pour le phosphate noir et 0.1 g/l pour le charbon actif. Les prélèvements se font en $t = \{5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 60, 90, 120 \text{ min}\}$



FigureIV.32: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur le phosphate naturel



FigureIV.33: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur le charbon actif

➤ Les figures montrent que la vitesse d'adsorption est très rapide au début du processus et devienne de plus en plus lente à l'approche de la saturation et cela pour le phosphate et le charbon actif. Les cinétiques rapides du processus d'adsorption au début de la réaction peuvent être expliquées par le nombre important de sites actifs disponibles, et au fur et à mesure que les taux de recouvrement de la surface augmentent, l'accessibilité aux sites vacants restants devient difficile, en conséquent les vitesses d'adsorption deviennent lentes.

➤ Nous constatons aussi que les cinétiques d'adsorption sur le charbon actif sont plus rapides que sur le phosphate noir, cette comparaison doit se faire au regard de la différence de granulométrie, et du fait de différence d'affinité des deux matériaux vis à vis des deux colorants.

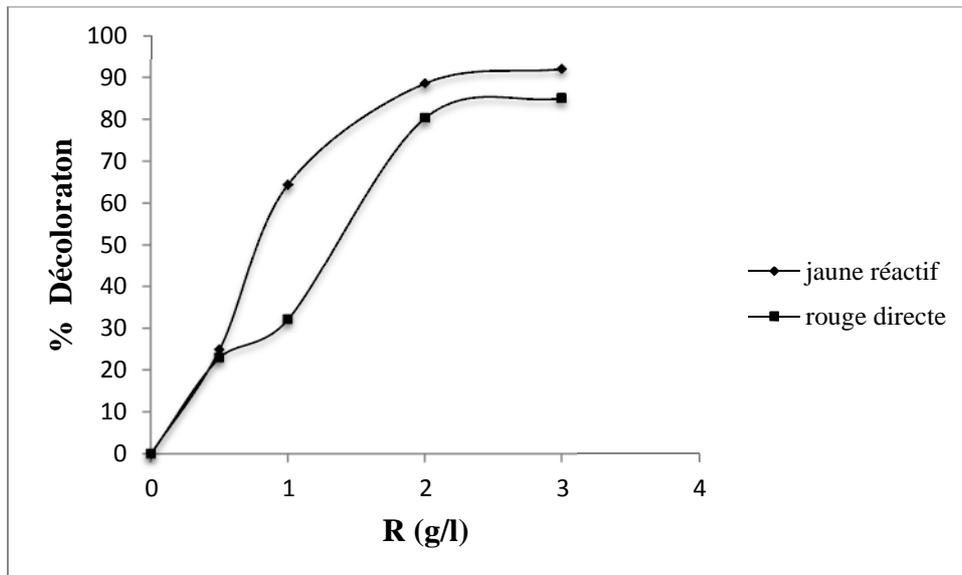
➤ Ainsi on détermine le temps d'équilibre pour les deux colorants et qui sont regroupés dans le tableau IV.16.

Tableau IV.16: Temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre de l'adsorption sur les deux matériaux.

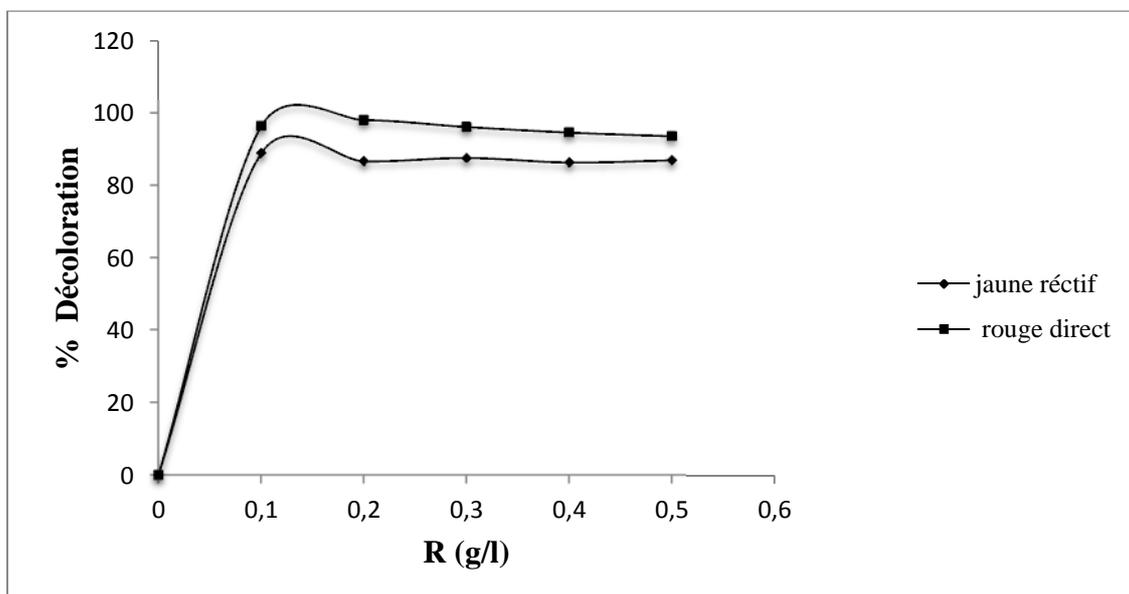
Adsorbât	Temps d'équilibre (min)	
	Phosphate	Charbon actif
Jaune réactif	30	15
Rouge direct	60	5

b. Effet de la masse sur l'adsorption

Sur les figures IV.34 et IV.35, nous avons représenté respectivement les variations des quantités adsorbées (exprimées en % de décoloration de la solution) en fonction des masses de charbon actif et celles des phosphates naturels avec un temps de contact de 2 heures. La concentration initiale en adsorbât utilisée est de 20 mg/l.



FigureIV.34: Variation des pourcentages de décoloration en fonctionde la masse du phosphate ($C_0 = 20\text{mg/l}$)

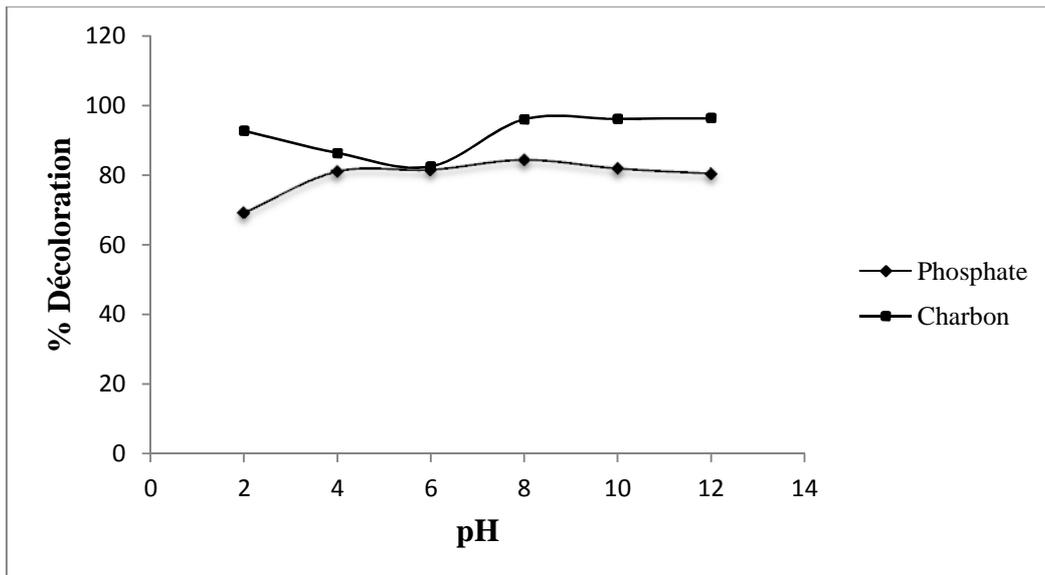


FigureIV.35: Variation des pourcentages de décoloration en fonction de la masse ducharbon actif ($C_0 = 20\text{mg/l}$)

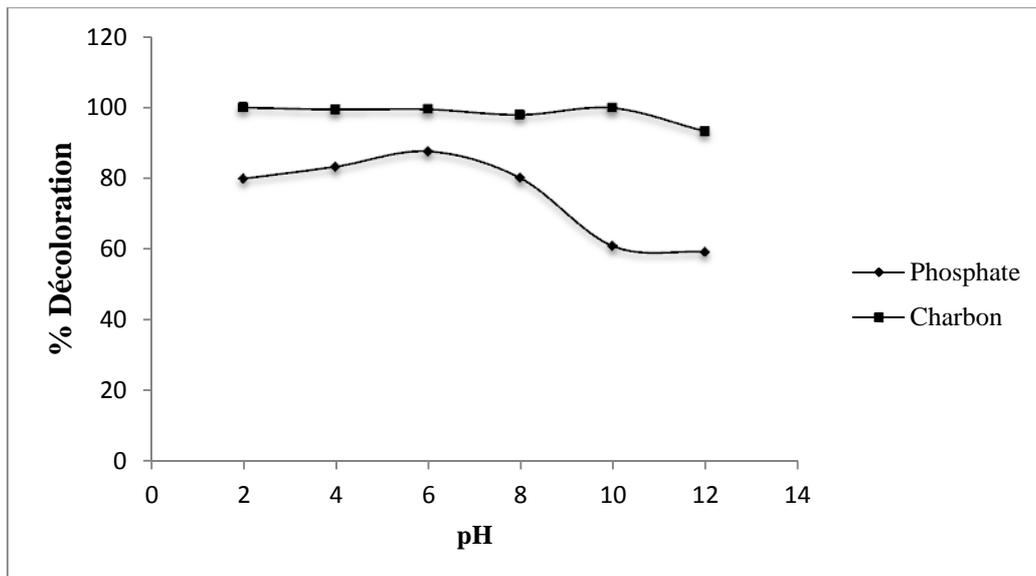
➤ Nous constatons que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du phosphate ainsi que pour le charbon. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs. Quand la concentration des adsorbants dépasse 2 g/l pour le phosphate et 0.13 g/l pour le charbon, le rendement devient constant (état d'équilibre) car l'ajout du phosphate ou du charbon n'implique plus l'accroissement de l'air superficiel libre des grains suite aux formations d'agglomérats [87].

c. Effet du pH sur l'adsorption

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité d'adsorption à différents pH. Pour cela nous avons représenté sur les figures les variations de la quantité adsorbée en fonction des pH initiaux allant de 2 jusqu'à 12, à partir d'une concentration initiale de colorants de 20 mg/l et un rapport de charbon actif de 0.13 g/l, 2 g/l.



FigureIV.36: Effet de pH sur l'adsorption du jaune réactif (basique) sur le phosphate et sur le charbon actif



FigureIV.37: Effet de pH sur l'adsorption du rouge direct (acide) sur le phosphate et sur le charbon actif

Pour le charbon actif :

Pour le jaune réactif (basique) le pourcentage de décoloration diminue de 92.73% à pH =2, jusqu'à 82.5% à pH = 6, puis augmente avec le pH pour atteindre 96.4 % à pH = 12.

Pour le rouge direct (acide) le pourcentage de décoloration atteint 99,99 % dans un milieu acide (pH <7) et diminue légèrement jusqu'à 93% dans un milieu très basique (pH >12). Ceci est dû à la charge superficielle positive du charbon actif qui devient de plus en plus grande dans un milieu acide pour le colorant anionique (rouge Solophenyl), la force d'attraction augmente par conséquent l'adsorption augmente, par contre l'interaction répulsive du jaune Drimarene qui est un colorant cationique, avec le charbon actif augmente ce qui diminue la quantité adsorbée.

Pour le phosphate :

On constate une faible adsorption du colorant jaune réactif (basique) aux pH acide (2-6) par rapport aux pH basiques, en effet, une meilleure rétention (plus de 84 %) a été enregistrée à pH = 8

Les faibles quantités retenues (au environ de 60 %) aux pH initiaux acide sont probablement dues à l'existence d'une adsorption compétitive des protons avec le colorant sur les sites actifs chargés négativement. En l'absence de cette compétition (pH =8) l'adsorption du colorant devient meilleure. Par ailleurs, à pH= 10, la diminution de la rétention est peut être expliquée par l'excès des OH⁻ qui entourent le colorant (cation) par attraction électrostatique ce qui les empêche d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant.

Pour le rouge direct (acide), la quantité adsorbée augmente jusqu'à 87.5% à pH=6 puis elle diminue brusquement avec l'augmentation du pH, dans les milieux basiques est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les groupements de la molécule du colorant anion, prédominant dans ce domaine de pH, avec la surface du phosphate naturel chargée négativement. Ce qui explique la diminution des quantités adsorbées.

d. Effet de la concentration initiale

Dans la perspective d'évaluer l'influence de la concentration initiale des deux colorants utilisés sur la quantité de chaque colorant adsorbé sur le minerai, on a déterminé la concentration résiduaire en immergeant 0.2 g de minerai dans 100 ml de chaque colorant (rapport optimal minerai/solution) pour chaque concentration initiale de colorant C_0 allant de 4 à 20 mg/l à pH_{opt} en fonction du temps de contact variant de 0 à 120 min et à température ambiante. Les résultats sont portés dans le tableau et les figure ci-dessous.

Tableau IV.17: Variation de la concentration résiduaire du colorant jaune basique en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (à $pH=8$, $T=20^{\circ}C$, $R=2$).

	Concentrations initiales en colorant (mg/l)				
	4 mg/l	8 mg/l	12 mg/l	16 mg/l	20 mg/l
Temps (mn)	Concentration résiduaire (mg/l)				
10	3,167	3,167	4,53	6,326	5,913
20	3,017	3,167	4,516	6,226	4,248
30	2,809	2,913	4,427	3,566	2,844
60	2,685	2,724	3,308	3,868	2,631
90	1,65	2,659	3,344	3,665	2,389
120	1,334	1,886	2,012	3,631	2,150

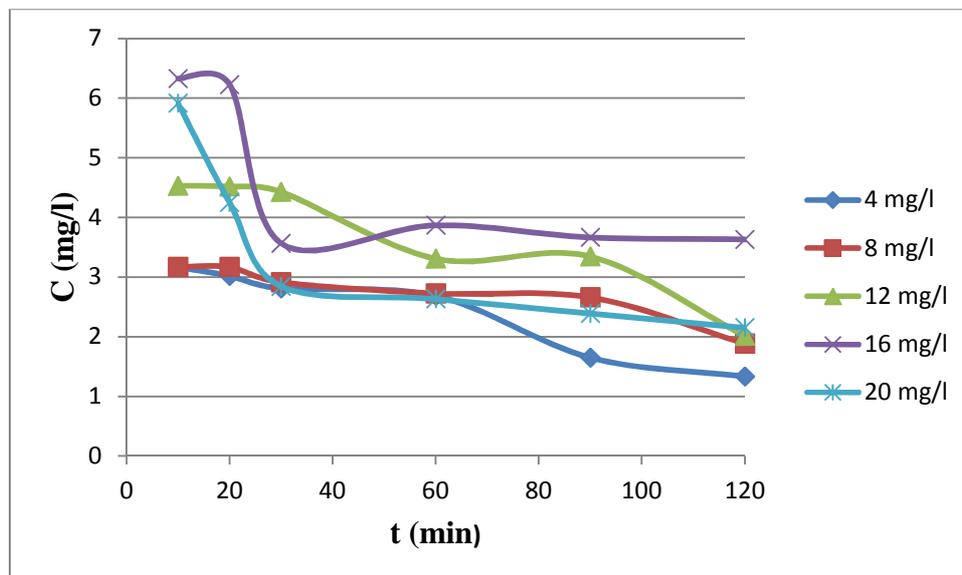


Figure IV.38 : Variation de la concentration résiduaire du colorant jaune basique en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales (à $pH=8$, $T=20^{\circ}C$, $R=2$) sur le phosphate brut

Tableau IV.18 : Variation de la quantité adsorbé du colorant jaune basique sur le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales (à pH=8, T=20°C,R=2).

t min	Concentration initiales (mg/l)				
	4 mg/l	8 mg/l	12 mg/l	16 mg/l	20 mg/l
	Quantités (mg/g) adsorbées				
10	2,416	6,416	9,735	12,837	16,757
20	2,491	6,416	9,742	12,887	17,043
30	2,595	6,543	9,786	14,217	17,445
60	2,657	6,638	10,346	14,066	17,876
90	3,175	6,670	10,356	14,167	18,316
120	3,333	7,057	10,994	14,184	17,750

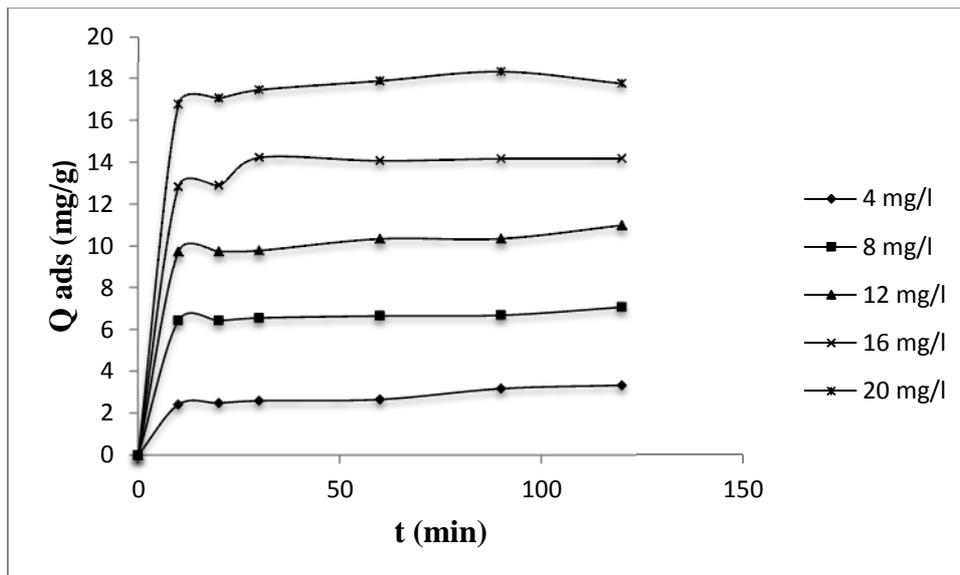


Figure IV.39: Variation de la quantité adsorbée du colorant jaune basique sur le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales (pH=8, T=20°C,R=2).

Tableau IV.19: Variation de % de décoloration du jaune basique avec le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales (pH=8, T=20°C, R=2).

Temps (min)	Concentrations initiales (mg/l)				
	4 mg/l	8 mg/l	12 mg/l	16 mg/l	20 mg/l
	% de décoloration				
10	20,825	60,412	62,250	60,462	82,653
20	24,575	60,412	62,366	61,087	88,118
30	29,775	63,587	63,108	77,712	85,780
60	32,875	65,950	72,433	75,825	86,845
90	58,750	66,762	72,133	77,093	88,055
120	66,650	76,425	83,233	77,306	80,580

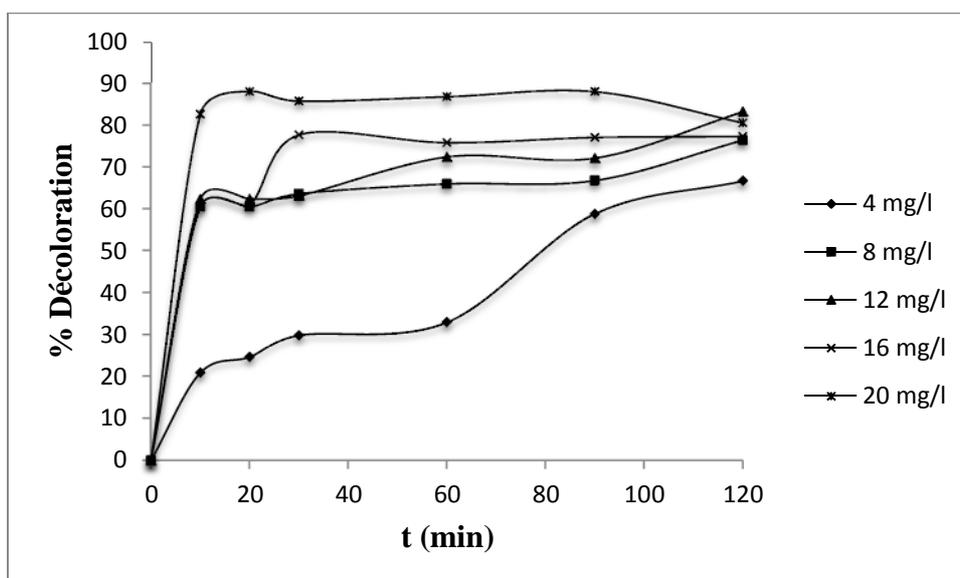


Figure IV.40: Variation de % de décoloration du colorant jaune basique par le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales (à pH=8, T=20°C, R=2)

Tableau IV.20: Variation de la concentration initiale du colorant rouge direct en fonction du temps de contact (pH=6, T=20°C, R=2) sur le minerai de phosphate.

Temps (mn)	Concentrations initiales (mg/l)				
	4 mg/l	8 mg/l	12 mg/l	16 mg/l	20 mg/l
	Concentration résiduaire (mg/l)				
10	2,922	3,231	4,321	5,526	19,339
20	2,573	3,012	4,032	5,028	18,300
30	2,453	2,654	3,256	4,365	17,948
60	2,312	2,564	3,114	3,256	7,921
90	2,013	2,213	2,152	3,005	3,944
120	1,886	2,012	2,120	2,631	2,994

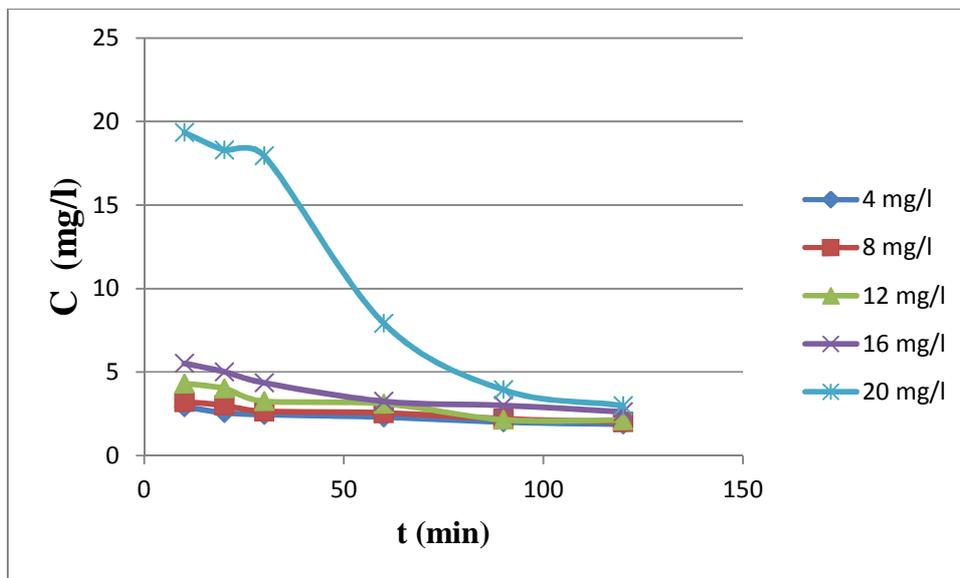
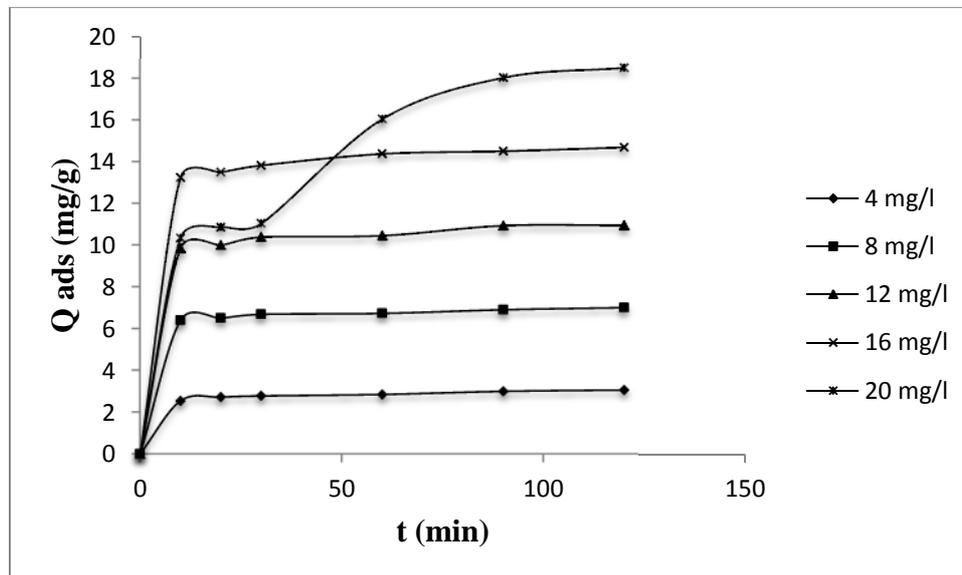


Figure IV.41 : Variation de la concentration initiale du colorant rouge direct en fonction du temps de contact (à pH=6, T=20°C, R=2) sur le phosphate.

TableauIV.21: Variation de la quantité adsorbée du colorant rouge direct sur le minerai de phosphate en fonction du temps de à différentes concentrations initiales (pH=6, T=20°C,R=2).

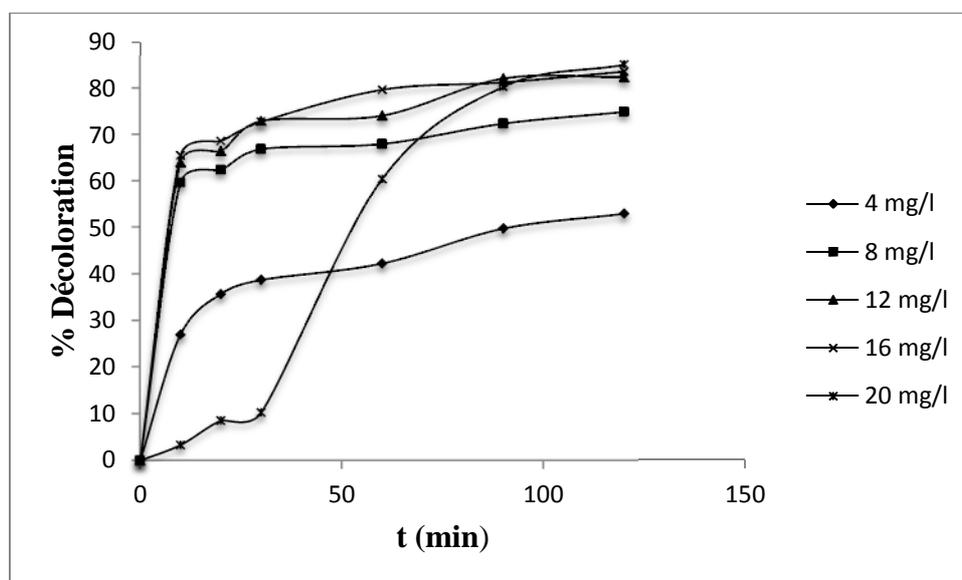
t min	Concentrations initiales (mg/l)				
	4 mg/l	8 mg/l	12 mg/l	16 mg/l	20 mg/l
	Quantités adsorbées (mg/g)				
10	2,539	6,384	9,839	13,237	10,330
20	2,713	6,494	9,984	13,486	10,850
30	2,773	6,673	10,372	13,817	11,026
60	2,844	6,718	10,443	14,372	16,039
90	2,993	6,893	10,924	14,497	18,028
120	3,057	6,994	10,940	14,684	18,503



FigureIV.42: Variation de la quantité adsorbée du colorant rouge direct sur le minerai de phosphate en fonction du temps de à différentes concentrations initiales (pH=6, T=20°C,R=2)

Tableau IV.22: Variation de % de décoloration du rouge direct avec le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales (pH=8, T=20°C,R=2) sur le phosphate

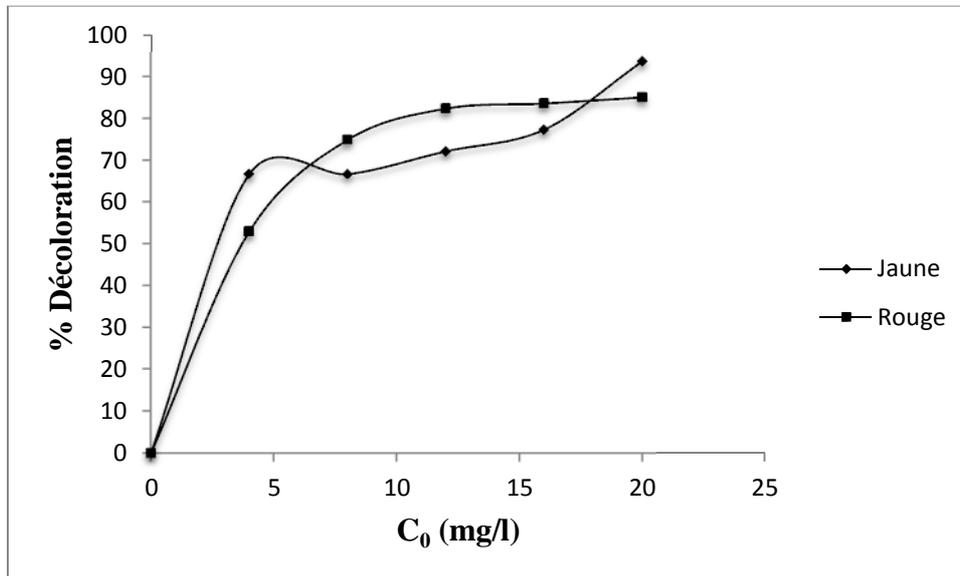
Temps (min)	Concentration initiales (mg/l)				
	4 mg/l	8 mg/l	12 mg/l	16 mg/l	20 mg/l
	% de décoloration				
10	26,950	59,612	63,991	65,462	3,305
20	35,675	62,350	66,400	68,575	8,500
30	38,675	66,825	72,866	72,718	10,260
60	42,200	67,950	74,050	79,650	60,395
90	49,675	72,337	82,066	81,218	80,280
120	52,850	74,850	82,333	83,556	85,030



FigureIV.43: Variation de % de décoloration du colorant rouge direct par le minerai de phosphate en fonction du temps de contact à différentes concentration initiales (pH=8, T=20°C,R=2) sur le phosphate

Des résultats précédents, on constate que le pourcentage de décoloration augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des deux colorants. En effet, La concentration initiale optimale obtenue est de 20 mg /l pour un taux de décoloration maximale de 85% avec le rouge direct et un temps de contact optimale de 120 min sur le minerai de phosphate, En revanche, pour le jaune basique le % de décoloration a atteint 88% pour une

concentration initiale en colorants de 20 mg/l, après 90 minute d'adsorption avec le minerai de phosphate. Ces résultats sont bien confirmés par la figure qui résume l'effet de la concentration initiale en colorant sur le pourcentage de décoloration.



FigureIV.44: Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du rouge direct et du jaune réactif sur le phosphate naturel.

Conclusion : Le pourcentage de décoloration augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des deux colorants (jaune basique et le rouge direct) sur le minerai de phosphate.

e. Effet de la granulométrie sur l'adsorption

Les figures représentent le pourcentage de décoloration des deux colorants adsorbés en fonction des fractions de phosphate.

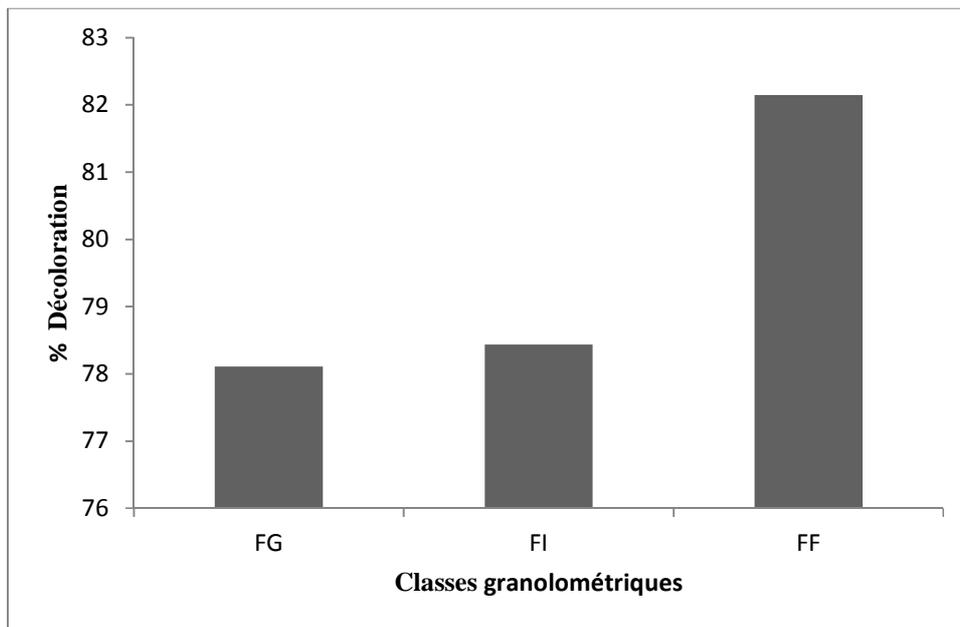


Figure IV.45: Pourcentage de décoloration de colorant jaune réactif en fonction de la granulométrie pour ($C_i = 20 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 8$; $R = 2 \text{ g/l}$; T_{amb})

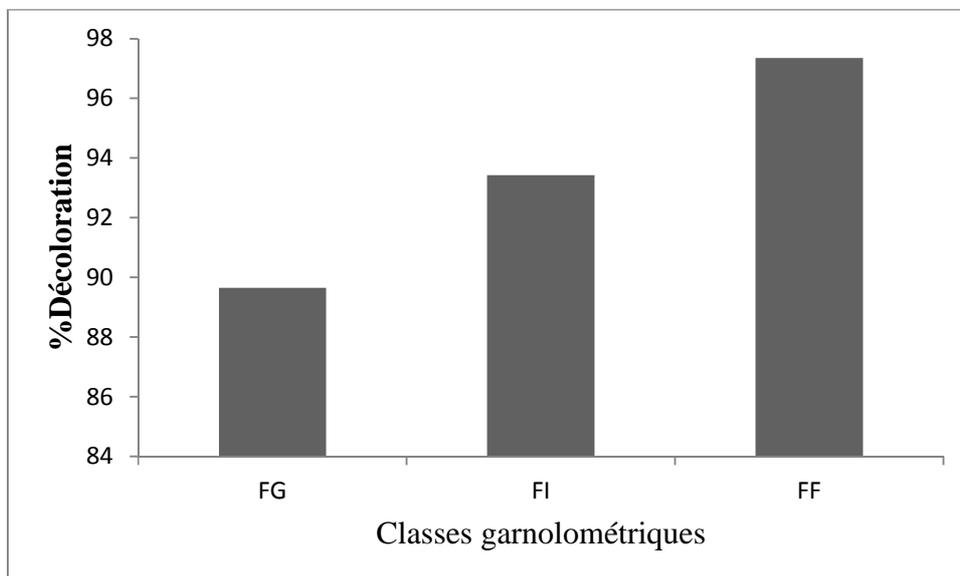


Figure IV.46: Pourcentage de décoloration de colorant rouge direct en fonction de la granulométrie pour ($C_i = 20 \text{ mg/l}$; $\text{pH} = 6$; $R = 2 \text{ g/l}$; T_{amb})

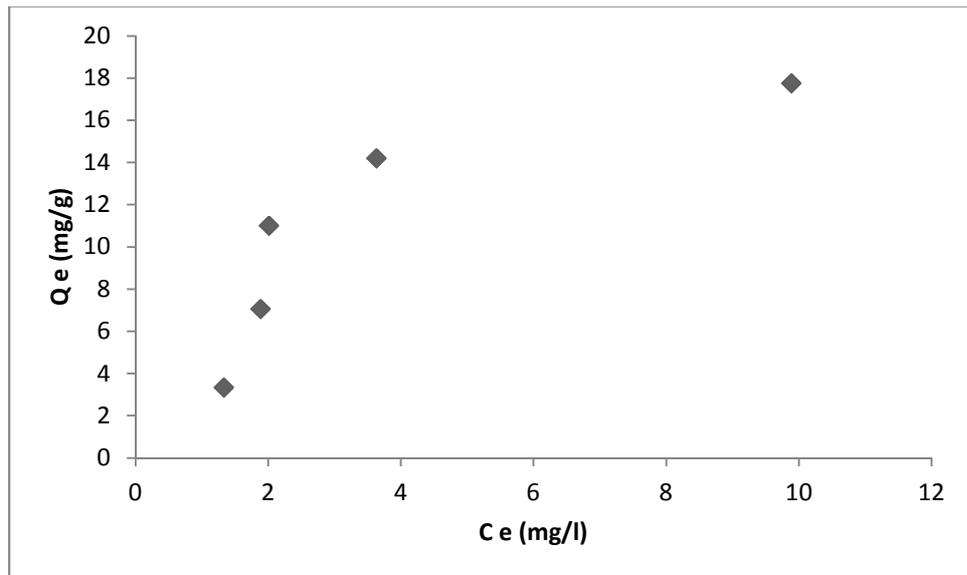
D'après ces résultats, nous pouvons déduire que la fraction fine (FF) est l'adsorbant le plus efficace et quela capacité d'adsorptiondes deux colorants par les trois adsorbant croit dans le sens suivant FG ,FI,FF.Ce résultat est très encourageant pour la valorisation des fines dans le domaine de la décoloration d'autant plus que ces fines sont considérées comme des rejets (fins) dans les industries de traitement de minerai de phosphate.

IV.2.3.2.7.1.2.Isotherme d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption des deux colorants par le phosphate naturel ont été obtenues en portant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. Cette dernière est déduite.

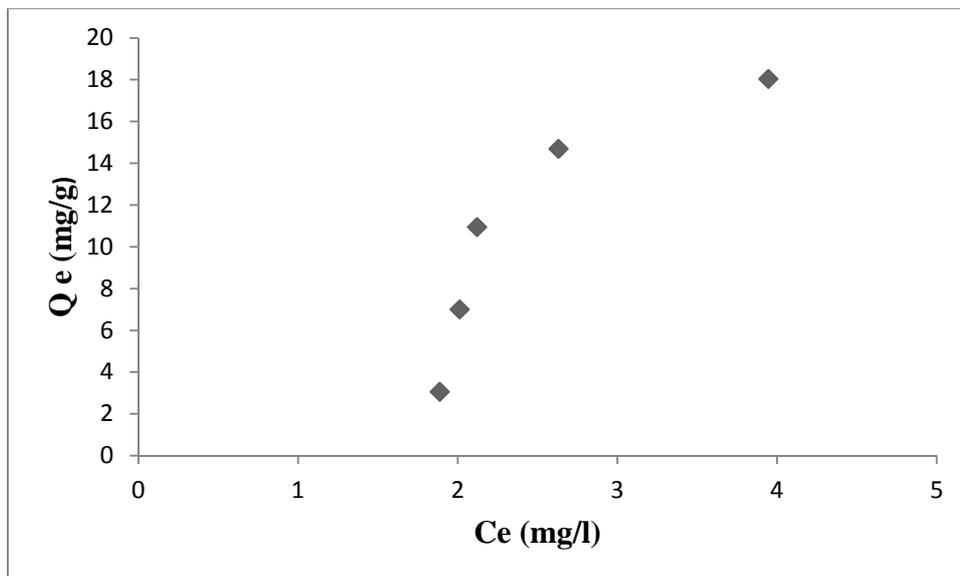
Les isothermes d'adsorption de phosphate noir ont été réalisées avec l'étude de la variation des concentration initiales des solutions des deux colorants (jaune réactif et le rouge direct) allant de 4 mg/l au 20 mg/l en fonction du temps allant de 0 à 120 min aux conditions optimales du pH, temps de contact, température et rapport (minerai/ solution). Les figures 47 et 48représentent les isothermes d'adsorption sur les phosphates des deux colorants aux conditions optimales déterminées précédemment qui sont:

- $pH_{opt}=8$ pour le jaune réactif et $pH_{opt}=6$ pour le rouge direct ;
- Température ambiante ;
- Rapport optimal (phosphate/solution) : $m/V= 0.2 \text{ g}/0.1\text{L}$



FigureIV.47: Isotherme d'adsorption du jaune réactif sur le phosphate

(R=2, pH=8, T=T_{amb}=20°C, t_a=120 mn)



FigureIV.48: Isotherme d'adsorption du rouge direct sur le phosphate

(R=2, pH=8, T=T_{amb}=20°C, t_a=120 mn)

➤ D'après la classification de Giles et Col [120], les isothermes d'adsorption sur le phosphate sont de type L. la comparaison des capacités d'adsorption est de l'ordre jaune réactif > rouge direct. Cet ordre serait attribué à la structure moléculaire des substrats.

➤ La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les modèles de Langmuir et Freundlich.

Le tableau, ci-dessous rassemble les constantes K_f et $1/n_f$ de Freundlich, K et Q_m de Langmuir.

Tableau IV.23: Les constantes cinétiques K_f et $1/n_f$ de Freundlich, K et Q_m de Langmuir pour les deux colorants sur le phosphate.

Adsorbât	Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich		
	K (l/g)	Q_m (mg/g)	R^2	K_f	$1/n_f$	R^2
Jaune réactif	0.958	10.840	0.9699	4.4136	0.7035	0.6988
Rouge direct	0.187	5.393	0.9904	1.7443	1.8650	0.6282

Les résultats présentés dans le tableau ci-dessous montrent que le modèle le plus vérifié est celui de Langmuir (Coefficient de régression linéaire proche de 1). Donc, ce sont des isothermes de type L, La comparaison des capacités d'adsorption maximales est dans l'ordre cité précédemment (jaune réactif, rouge direct).

➤ Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour connaître le mécanisme d'adsorption limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles dont le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire ont été appliqués dans cette étude. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun. Le coefficient de corrélation (R^2) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (équation de Lagergren)

Les figures (IV.49 et IV.50) représentent le modèle cinétique du pseudo-premier ordre du phosphate pour différentes concentrations en colorants, en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps

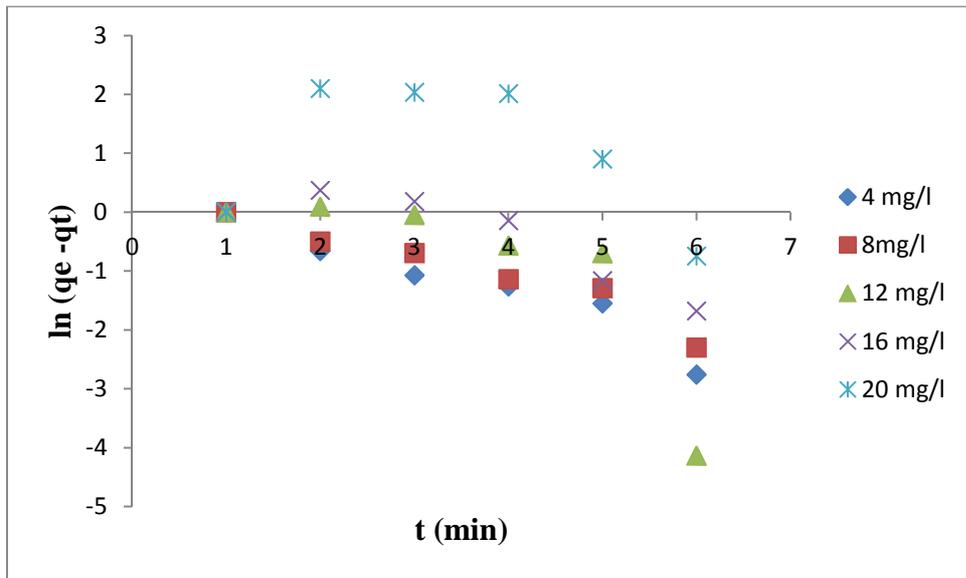


Figure IV.49: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo-premier ordre pour le phosphate brut à différentes concentration du colorant (rouge Solophenyl)

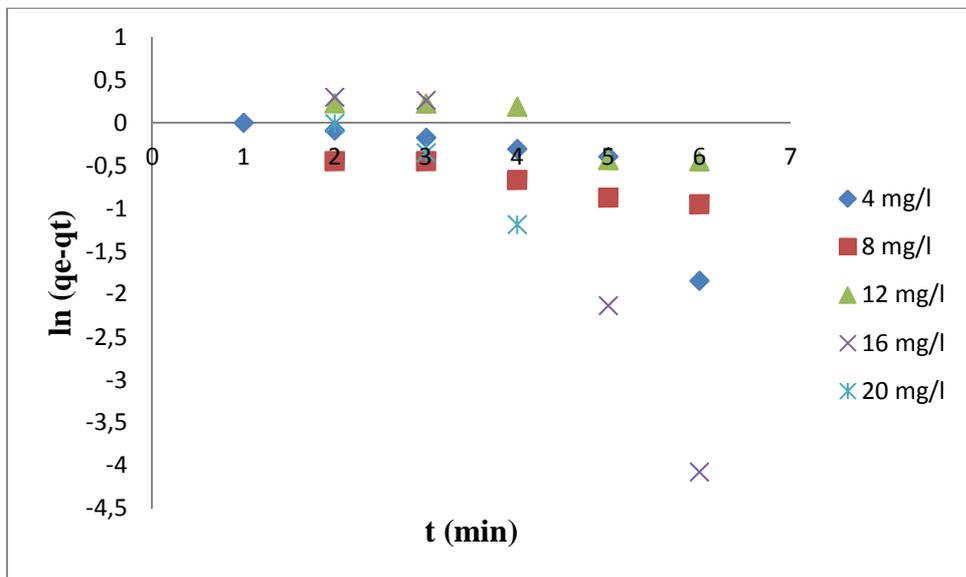


Figure IV.50 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du pseudo-premier ordre pour le phosphate brut à différentes concentration du colorant (jaune Drimarene)

Les points des deux figures ci-dessus ne correspondent pas aux tracés des droites, ce qui nous indique que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre utilisé n'est pas adéquat dans ce cas. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas du pseudo-premier ordre.

b. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'étude de la cinétique du pseudo-second ordre est définie par la linéarité des courbes t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales par le phosphate brut sont représentés sur les figures IV.51, IV.52.

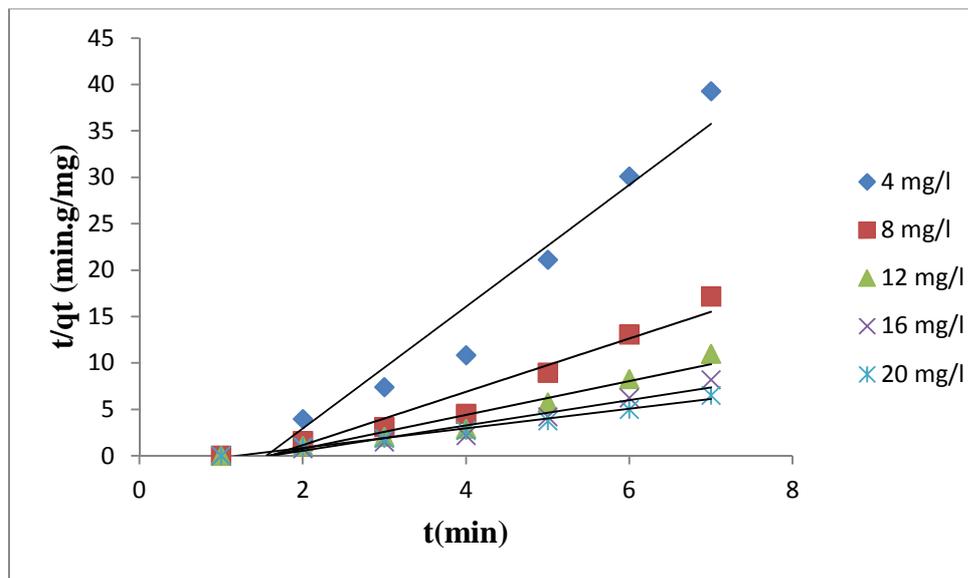


Figure IV.51: Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle du pseudo-second ordre par le phosphate brut pour différents concentrations en colorant (rouge Solophenyl)

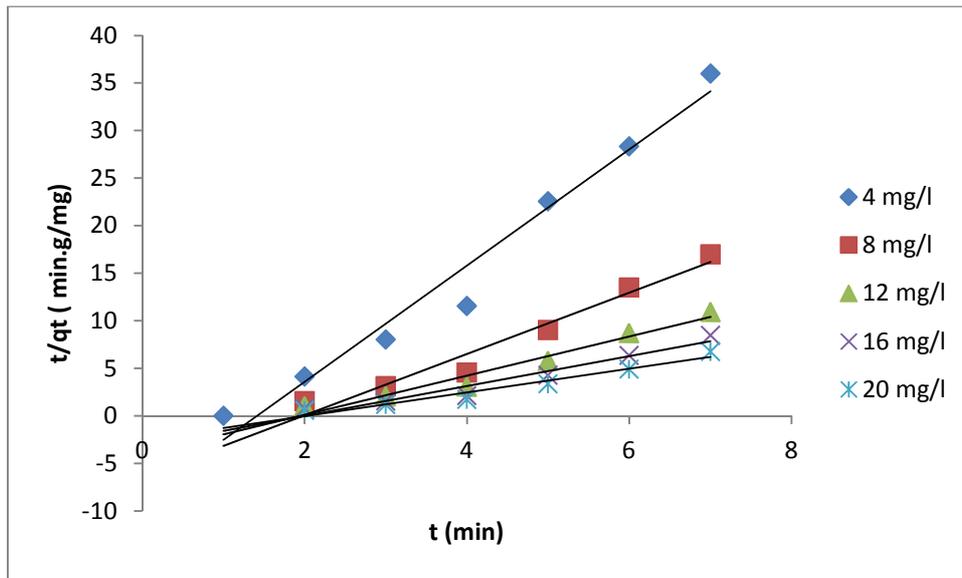


Figure IV.52 : Représentation graphique de la cinétique d’adsorption du modèle du pseudo-second ordre par le phosphate brut pour différents concentrations en colorant (jaune Drimarene).

L’ensemble des courbes t/q_t en fonction de t (figures 57 et 58) obtenus sont des droites. Les pentes de ces droites ont permis de déduire les constantes de vitesses (k_2) du modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 30.

Tableau IV.24: Constantes de vitesse k_2 et quantités adsorbées à l’équilibre (q_e) du colorant sur le phosphate brut.

Colorant	C (mg/g)	R ²	qe(mg/g) calculés iso	qe(mg/g) expérimentale	K ₂ (g/mg.min)
Jaune	4	0.986	3.333	3.472	1.630
	8	0.960	7.057	6.881	0.945
	12	0.963	10.994	9.987	0.780
	16	0.950	14.1845	14.025	0.615
	20	0.995	17.75	17.230	0.315
Rouge	4	0.951	3.057	3,113	0,094
	8	0.945	6.994	7.051	0.081
	12	0.945	10.940	11.111	0.042
	16	0.989	14.684	14.858	0.035
	20	0.994	18.028	21.321	0.002

D'après les résultats mentionnés sur le tableau, on remarque que le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption des deux colorants à différentes concentrations ou les coefficients de régressions sont tous proches de l'unité et les constantes de vitesse diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales en colorants. On constate aussi que les valeurs de q_e calculé par ce modèle sont de même ordre de grandeur que les valeurs q_e expérimentale.

c. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est défini par le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en colorant sont représentées sur les figures suivantes :

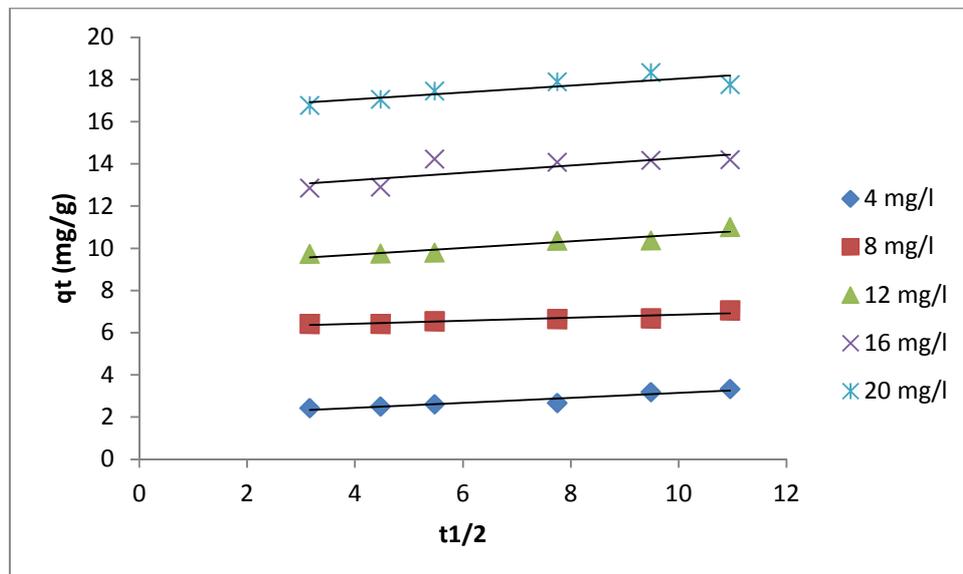
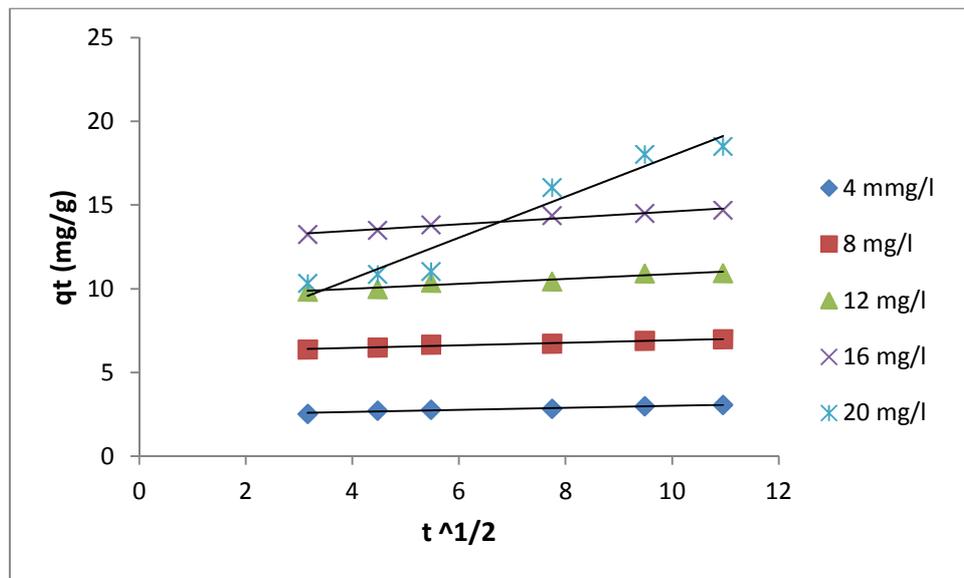


Figure IV.53 : Représentation de la cinétique d'adsorption selon le modèle intra-particulaire pour le phosphate à différentes concentrations en colorant (jaune Dremarene)



FigureIV.54 : Représentation de la cinétique d’adsorption selon la modèle intra-particulaire pour le phosphate à différente concentration en colorant (rouge Solophenyl)

L’ensemble des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figures 51 et 52) obtenues sont des droites. Les pentes de ces droites ont permis de déduire les coefficients de distribution externe K_D . Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 24.

Tableau IV.25 : les valeurs du coefficient de diffusion K_D et R^2 pour différentes concentrations initiales.

Colorant	C (mg/l)	$K_D(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	R^2
Jaune	4	0,1199	0,9047
	8	0,0718	0,8337
	12	0,157	0,8923
	16	0,1738	0,6124
	20	0,162	0,7375
Rouge	4	0,0613	0,9595
	8	0,0749	0,962
	12	0,1471	0,9388
	16	0,1911	0,9636
	20	1,2247	0,9423

D'après les résultats mentionnés sur le tableau IV.24, on remarque que le modèle cinétique intra-particulaire décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption des deux colorants à différentes concentrations où les coefficients de régressions sont tous proche de l'unité. De ce fait, la cinétique est régit par la diffusion intra-particulaire.

d. Modèle de la diffusion externe

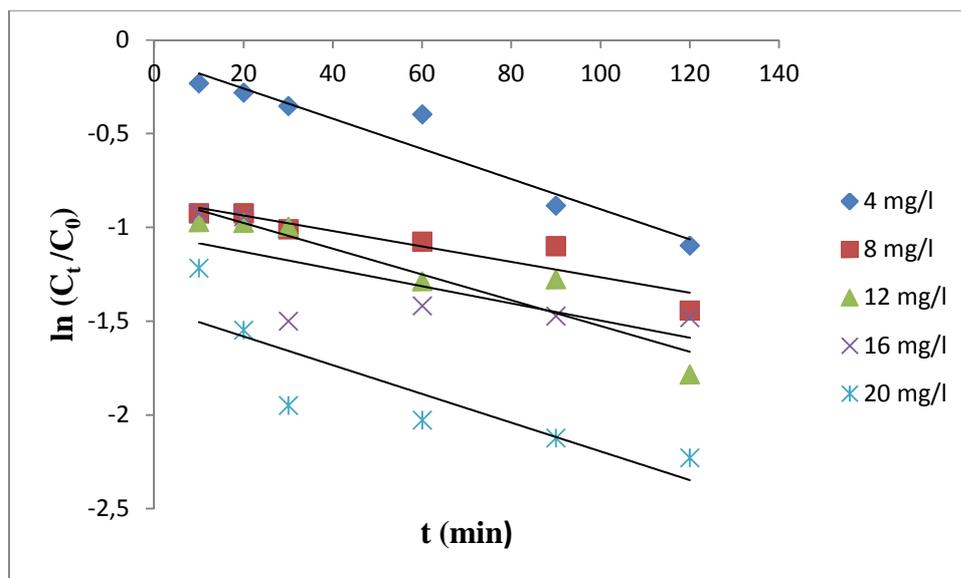


Figure IV.55 : Représentation de la cinétique d'adsorption selon le modèle externe pour le phosphate à différentes concentrations en colorant (jaune Drimarene).

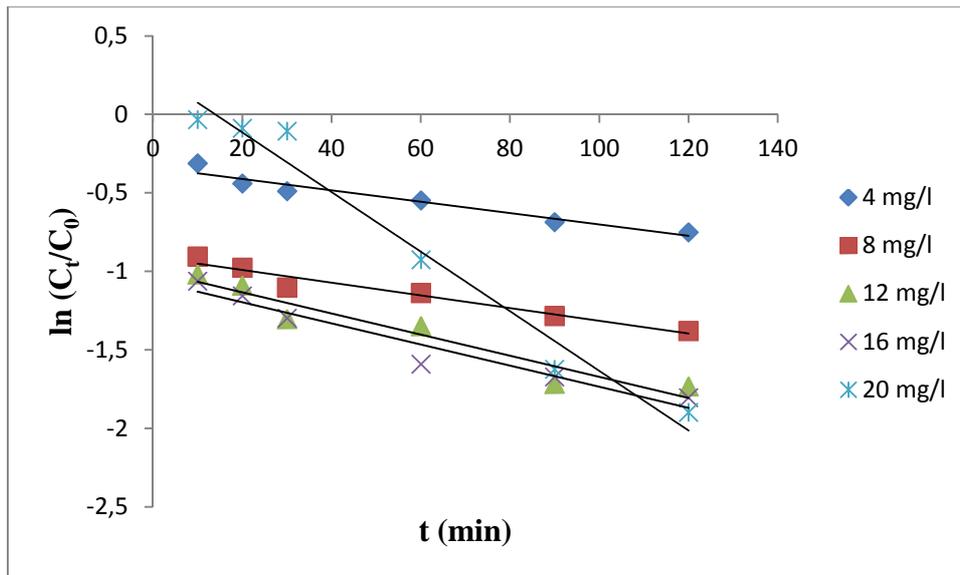


Figure IV.56 : Représentation de la cinétique d’adsorption selon le modèle externe pour le phosphate à différente concentration en colorant (rouge Solophenyl).

L’ensemble des courbes $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps (figures IV.53 et IV.54) obtenues sont des droites. Les pentes de ces droites ont permis de déduire les coefficients de distribution externe K_f . Les résultats obtenus sont regroupées dans le tableau IV.32.

Tableau IV.26 : Coefficient de distribution externe K_f pour les deux colorants sur le phosphate.

Colorant	C (mg/l)	K_f ($Cm.S^{-1}$) (10^{-5})	R^2
Jaune	4	3.88	0.9348
	8	1.98	0.8531
	12	3.34	0.8887
	16	1.76	0.5101
	20	2.96	0.7310
Rouge	4	1.74	0.9434
	8	1.94	0.9511
	12	3.25	0.9219
	16	3.25	0.9397
	20	9.22	0.9714

D'après les résultats mentionnés sur le tableau IV.25, on remarque que le modèle cinétique externe décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption des deux colorants à différentes concentrations où les coefficients de régressions sont tous proche de l'unité. De ce fait, la cinétique est régit par la diffusion externe.

IV.2.3.2.7.1.3. Adsorption des colorants textile sur l'apatite synthétique

L'apatite synthétique est étudiée dans l'enlèvement des colorants textiles, par adsorption. Comme cette méthode récente de décoloration utilise l'influence de la température, elle est mise en valeur pour la décontamination des eaux contenant des colorants textiles dans les conditions normale de température. Son avantage d'augmenter la vitesse d'élimination du colorant de la solution aqueuse à température ambiante.

Après avoir optimisé les conditions opératoires pour l'adsorption sur le phosphate noir, nous avons utilisé les mêmes conditions pour l'adsorption avec l'apatite synthétique (HAP) $R=2\text{g/l}$ et $\text{pH}=8$ pour le jaune réactif et $\text{pH}=6$ pour le rouge direct à T_{amb} , $C_0=20\text{mg/l}$. Les résultats obtenus sont présentés par les figures suivantes.

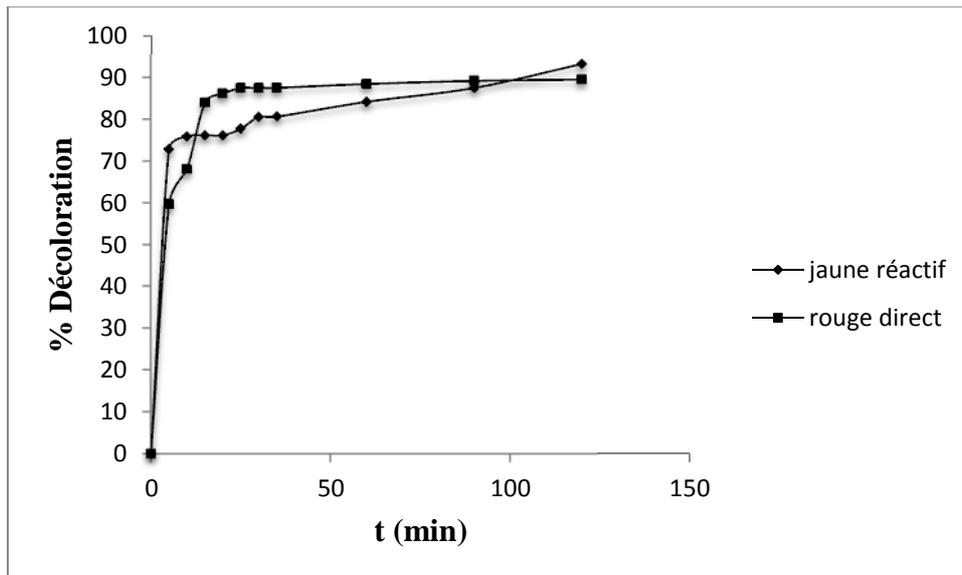


Figure IV.57: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur l'apatite synthétique (HAP) ($R = 2 \text{ g/l}$; T_{amb})

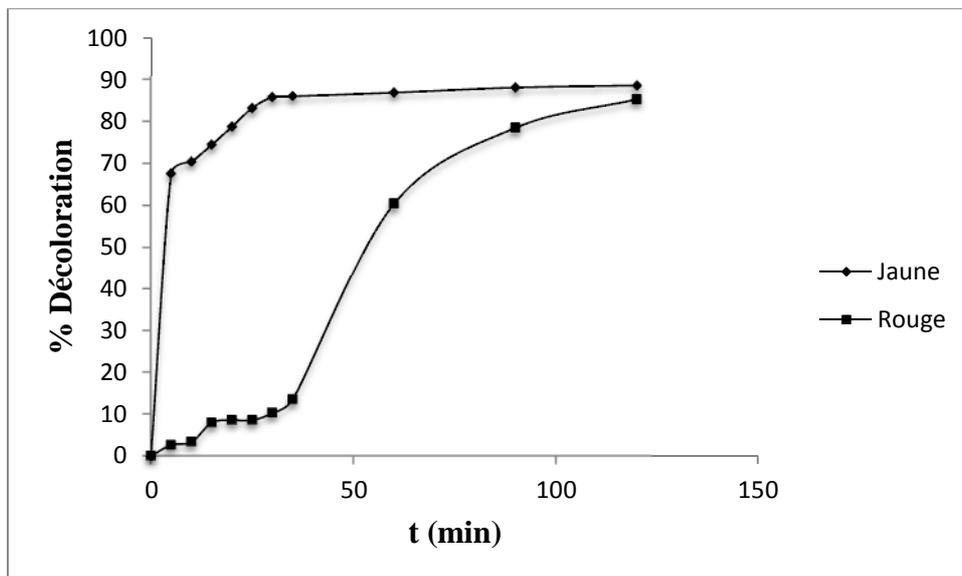


Figure IV.58: Cinétique d'adsorption du jaune réactif et du rouge direct sur le phosphate noir ($R = 2 \text{ g/l}$; T_{amb}).

Des deux figures ci-dessus on remarque que l'apatite synthétique (voir annexe) adsorbe mieux que le phosphate brut avec un pourcentage de décoloration de 93,28 % pour le jaune réactif et 89.54 % pour le jaune direct par contre le phosphate noir n'a pu éliminer que 88.56 % pour le jaune réactif et 85.28 % pour le rouge direct dans les même conditions.

Néanmoins, ce pourcentage de décoloration pouvait être optimisé si la synthèse de cette apatite a été complétée par le dosage de $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ qui confirmera la composition réelle de l'apatite.

Conclusion Générale

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'adsorption des colorants textiles en solution aqueuse par le phosphate naturelet ces trois fractions (fine, intermédiaire et grossière) de Kef Es Sennoun, l'apatite synthétisée à partir du phosphate noir par comparaison au charbon actif. L'étude a porté principalement sur l'influence des paramètres les plus importants à savoir le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale en colorant et la granulométrie de phosphate sur l'adsorption de ces adsorbats.

L'ensemble des résultats obtenus a montré que :

Les différentes techniques d'analyses (DRX, IRTF et BET) utilisées pour caractériser des divers échantillons étudiés ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

❖ La caractérisation par DRX a montré une nette différence entre la composition minéralogique des différentes fractions de phosphate (FF, FI, FG), en effet les phases minérales apatitiques recherchées (carbonatefluorapatite, carbonatehydroxylapatite et la fluorapatite) se concentrent dans la fraction intermédiaire, maille de libération des particules phosphatées, et faibles dans la fraction grossière et fine. Cette dernière renferme des minéraux constituant la phase argileuse (illite, montmorillonite), la dolomite et de la calcite.

❖ L'analyse par IRTF des échantillons (FF, FI, FG, PNB) ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- ainsi que l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions OH^- se distingue clairement entre ces échantillons. On remarque que les pics caractéristiques des éléments phosphatés sont plus intenses dans la fraction intermédiaire, ce qui nous amène à déduire que ces fractions sont plus riches en phosphate.

❖ La forme des isothermes d'adsorption-désorption obtenus sur les deux adsorbants s'apparentent au type IV de la classification de l'I.U.P.A.C. La boucle d'hystérésis observée d'après ces isothermes semble qu'elle est de type H_3 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 d'adsorption, situé à 30 min pour le jaune Drimarene avec le

CONCLUSION GENERALE

phosphate ,15 min avec le charbon actif et 60 min pour le rougeSolophenylavec le phosphate, 5 min pour le charbon actif.

❖ Les tests d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption des deux colorants par la fraction fine est supérieure à celle des fractions intermédiaire (FI) et grossière (FG).

❖ L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption des deux colorants par le phosphate naturel et le charbon a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un meilleur taux d'élimination sont :

- Pour le phosphate :

- Utilisation de la fraction fine (FF)

- La concentration de la suspension en phosphate : 2g/l
- pH de la solution: 6 pour le rouge et 8 pour le jaune
- Concentration initiale en colorant 20 mg/l

- Pour le charbon actif :

- La concentration de la suspension : 0,15g /l
- pH de la solution: 6 pour le rouge et 8 pour le jaune
- Concentration initiale en colorants 20 mg/l

❖ Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur le phosphate suivent le modèle de Langmuir.

❖ Le jaune Drimarene s'adsorbe mieux en milieu basique, alors que l'adsorption du rougeSolophenyl est favorisée dans le milieu acide.

❖ Nous ne constatons dans les mêmes conditions optimales que les pourcentages de décoloration des solutions aqueuse des deux colorants sur l'apatite synthétique sont mieux que ceux du phosphate et ça revient à la teneur élevé des éléments phosphatés dans l'apatite par apport au phosphate brut ainsi que l'élimination préalable des impuretés présents initialement dans le brut par la synthèse de l'apatite dont son diffractogramme des rayons x est similaire à celui d'une hydroxyl apatite ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5=1.67$). En outre les différents phases minéralogiques qui pouvaient gênés l'adsorption était éliminer durant cette synthèse.

Les phosphates naturels bruts se sont avérés comme des solides ayant une affinité d'adsorption moyenne par apport au charbon actif dans l'élimination des colorants utilisés.

CONCLUSION GENERALE

Néanmoins, l'abondance naturelle de ce matériau peut combler cette différence et offrir un nouveau support d'adsorption qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

En perspectives, on propose d'étendre l'étude de l'adsorption de ce phosphate sur d'autres types de colorants (neutre). Il serait aussi intéressant d'élargir cette étude sur les autres échantillons des gisements de Djebel Onk de Tébessa (Bled El Hadba, Oued Betita. Ainsi qu'optimiser d'autres conditions par exemple l'effet de la Température du milieu ainsi que l'effet du broyage sur l'adsorbant (optimisation des paramètres de broyages)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] :N.Barka, « Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif », Mémoire de fin d'études, l'Université Ibn Zohr, Maroc (2004).

[2] : Rais. Z, Kherbeche. A, Hadji. M, Chagroune. A, Elimination des colorants textiles par les apatites mal cristallisée, ann. Chim. Sci. Mat, 2001, 26, pp S345S351.

[3] :Ziyad. M, Belkadi A, Adsorption des non-sucres des jus de sucrerie par les phosphates naturels à structure apatitique, Cahier Sci. Tech. pp 1227-1234, IAA Déc. (1990)

[4]:Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.

[5]: H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and Pigments.VCH, 1987.

[6]: P. Cooper, Color indyestuff effluent, the society of dyers and colorists, Oxford: Aden Press, 1995.

[7] : M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.

[8]: U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.

[9]: DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.

[10] : C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.

[11]: M. Stolte, M. Vieth, ActaEndosc. 31 (2) (2001) 125–130.

[12]: C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [13]: S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [14]: E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res* 39 (1979) 4412-4417.
- [15] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101-120.
- [16]: L. Rehn, *Arch. KlinChir.* 50 (1895) 588-600.
- [17]: IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the Carcinogenic risk of chemicals to human* 29 (1982) Lyon, France.
- [18]: R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) 101-243.
- [19]: M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405- 414.
- [20] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [21]: EPA, *Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3*, may 1998.
- [22]: B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285-294.
- [23]: C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839-845.
- [24]: K.V.K. Rao, *Toxicol. Lett.* 81 (1995) 107-113.
- [25]: S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research* (506/507) (2002) 55-63.
- [26]: C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) 166-168.
- [27]: K. Kwasniewska, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (1985) 323-330.
- [28]: J.A. Bumpus, B.J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 1143-1150.
- [29]: W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, *Enz. Microbiol Techn.* 22 (1998) 185-191.
- [30] :W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58 (1978) 269-276.
- [31]: C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978) 7–12.
- [32]: O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, *IgakuNo.Ayumi* 79 (1971) 421–422.
- [33]: D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) (1977) 180–181.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [34]: J.C. Erickson, B.A. Widmer, *Anesthesiology* 29 (1968) 188–189.
- [35]: W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968) 775–778.
- [36]: T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132–133.
- [37]: K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) (1982) 119–123.
- [38]: J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) (1975) 167–176.
- [39]: I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7 (1969) 17–24.
- [40]: J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 883-886.
- [41]: M.F. Callaham, J.R. Broome, O.H. Lindig, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 837-841.
- [42]: T.E. Fairbrother, H.W. Essig, R.L. Combs, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 10 (1981) 506-510.
- [43]: T.L. Carpenter, N.C. Respicio, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 13 (1984) 1366-1370.
- [44]: J.B. Ballard, A.D. Vance, R.E. Gold, *J. Econ. Entomol.* 81 (1988) 1641-1644.
- [45]: J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171-174.
- [46]: J.A. Hawkins, (1987) In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), *Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.*
- [47]: J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.
- [48]: J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, *Vet. Parasitol.* 17 (1985) 229-238.
- [49]: J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14

(1990) 1075-1084.

[50]: J.R. Broome, M.F. Callahan, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, *Comp. Biochem. Physiol. C*: 51 (1975) 117-121.

[51]: J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967) 409-436.

[52]: T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 (1973) 1092-1096.

[53]: M.A. Rolando, R. Malherbe, « Adsorption and diffusion in nanoporous materials », Edition CRC Press, Taylor et Francis Groupe, (2007).

[54]: V. Chatin, « Caractérisation de la modélisation potentiel de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences appliquées de Lyon, (2004).

[55]: S. Compe, « Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité étude de l'hydrophilie de surface de solide, divisés et des limites de la technique », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).

[56]: Donald A. Mc quarrie John D. Simon « chimie physique approche moléculaire » 2^e cycle, Dunod, Paris 2000.

[57]: C.M. Creanga « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), L'institut national polytechnique de toulouse (2007).

[58]: J. Febrianto, A. Kosasih, J. Sunarsob, Y. Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, « Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent », *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 616–645.

[59]: G. Couderc, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », thèse doctorat, Université de Neuchâtel (2002).

[60]: A. Talidi, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de doctorat, L'université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).

[61]: I.I. Salam, T. J. Bandoz, « Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », *Journal of colloid and interface Science* 264, 37-312 (2005).

[62]: M. Bagane, « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption », *Annal de Chimie Paris*, (2000).

[63]: S. Hammami « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », thèse doctorat, Université de Paris-Est et Tunis El Manar (2008).

[64]: C. T. Hsieh and H. Teng, « Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels », *Colloid and Interface Science*, 230 (2000) 171–175.

[65]: P.L.CLOIREC, « Systèmes Énergétiques et Environnement », *Techniques de l'Ingénieur*, G1 770 – 776 (1996).

[66]: L. Yang, « The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle », *Water Research* 37 (2003) 1535–1544.

[67]: L. M. SUN et F. meunier, « Adsorption-aspects théoriques », *technique de l'ingénieur*, J2730 (2003).

[68]: G. S. Michel, B. J. François, F. Zahraa, « Cinétique et catalyse, génie des procédés », Ed Lavoisier, (1996).

[69]: A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review », *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.

[70]: E. L. Cochrane, S. Lu, S.W. Gibb, I. Villaescusa, « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », *journal of hazardous materials* 137 (2006) 198-206.

[71]: F. A. Batzias et D. K. Sidoras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed – bed systems », *Bioresource technology* 98 (2007) 1208-1217.

[72]: R.E.Treybal, « Masse transfert opération », 3^{ème} édition, McGraw-Hill BOOK Company.

[73]: B. zelikha. « Adsorption du bore en solution aqueuse par le charbon actif et l'alumine », thèse magister, Université Constantine, 2007.

[74]: D. Das, R. Mahapatra, J. Pradhan, S. N.Das, R. S. Thakur, « Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using activated cow dung carbon », *journal of colloid and interface science* 232 (2000) 235-240.

[75]: F.A.Batzias et D.K.Sidoras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed – bed systems », *Bioresource Technologie* 98, 1208-1217, (2007).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [76]: V. C.Srivastava et al, « adsorption removal of phynol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, Kinetics and thermodynamics, colloids and surface A: physicochem. Eng, aspects 272,89-1217, (2007).
- [77]:A. Subramani, «Adsorption of organic pollutants onto natural adsorbents», Thesis of Master, University of Mississippi State, (2002).
- [78]: S.H.Lin, R. S. Juang, « Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite », Journal of Hazardous Materials B92, 315-326, (2002).
- [79]:M. Slansky, Géologie des phosphates, Mémoire du BRGM.
- [80] :N.Malek née N.Benabdeslam, Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement, Thèse doctorat, Université de Bejaïa, 2007.
- [81]. A. Bensaoud, Thèse de l'Université Mohammed V, Faculté des sciences de Rabat, Maroc,(2000).
- [82] :N.Malek née Benabdeslam. N, Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa) sur le procédé de traitement Mémoire magister, Université de Bejaïa, 2001.
- [83]: H. Sis, S .Cander, « Reagents used in the flotation of phosphates ores», a critical review. Mineral engineering (16), 577-585, (2003).
- [84]: T .IKHLEF, « Production d'acide phosphorique à partir des produits marchands des phosphates de Djebel-Onk»,Mémoire de Magister, Bejaia (2002).
- [85]: A. Aklil, M. Mouflih, S.Sebti, « Removel of hzavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent », Journal of Hazardous Materials, A112, 183-190, (2004).
- [86]: H. Leila, B. Samia, « Adsorption d'un colorant organique sur les phosphates naturels issus de la région de Djebel Onk », Mémoire de Master, Bejaia (2011).
- [87] :N.Barka ,«L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté »,Thèse de Doctorat, l'Université Ibn Zohr (2008).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [88]: F. Malash, M. I. EL-Khaiary, « Methylene blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock », Journal of colloid and Interface Science 384, 537-545 (2010).
- [89]: Archive de documents de la FAO, « Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe », département du développement durable (2008).
- [90] : L. MOSTEFAOUI, L'évaluation des réserves globales du phosphate de Djebel Onk nord les méthodes géostatiques I. S. T. Université d'Annaba, 1997.
- [91] :N.Bezzi Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled El Hadba Djebel-Onk (Tebessa).Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas-Setif,(2005).
- [92] : FERPHOS.Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel-Onk(Algérie).Rapport d'expertise géologique,(1993).
- [93]:H.Mezghache,A.Toubal and T.Bouima.Typology of Phosphate Ores in Deposits of the DjebelOnk Mining Basin (Eastern Algeria).Phosphorus Research Bulletin.15(2004)5-20.
- [94] :N.Lamri, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption » ,Mémoire de Magister ,(2010).
- [95]: BRGM/SONERMINES, Etude du développement du gisement phosphate de Kef Es Sennoune, Rapport, 1978.
- [96]:Stoeckli H. F, Carbon, 28, pp 1-6, 1990.
- [97]:Brunauer. S, Emmett. P. H, Teller. T. J, J. Amer. Chem. Soc, 60, pp 309-320, 1938.
- [98] :Skoog,W.Holler, «Chimie analytique».
- [99] :M.Demange, «Les minéraux des roches caractères optiques-composition chimique-gisements », Edition ISBN : 978-2-35671-016-1, Paris (2009).
- [100] :N.Broll, «Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation. L'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries de Strasbourg.PE 1080.
- [101] :M. Hesse, H.Meier, B.Zeeh,«Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique», Edition Masson (1997).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[102] :S.G.Derveaux, «Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine», Thèse de Doctorat, l'université de Lyon (2004).

[103] :Tamimi. M, Adsorption sur charbon actif et sol de certains pesticides, mémoire de DESA, Faculté des Sciences d'Agadir, 2001.

[104] :D.Marchat, «Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique, Etude cinétique et Thermodynamique». Thèse de Doctorat. L'université de Limoges, France (2005).

[105] :H.Ben Mansour, L.LatrachTlemcani , « Les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires ? », Faculté de pharmacie de Monastir, rue Avience,5000 Monastir,Tunisie, Institut Polytechnique IP2,Université libre,Tunis,52008.

[106]:D.Singh et coll, « Basic dyes removal from wastewater by adsorption on rice husk carbon,Indian journal of Chemical Technology»,8,133-139,(2001).

[107]:Z.Elodie,«Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé d'oxydation avancée»,Thèse de Doctorat, l'université de Marne-La-Vallée, France,(2004).

[108] :F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL ET J. ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050

[109] : A. LECLoux, « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209

[110] :P. NGUYEN, « Optimisation du catalyseur supporté sur α -SIC pour la réaction d'oxydation directe de l'H₂S en soufre élémentaire, du laboratoire à l'industrie», Thèse doctorat, Université de Louis Pasteur Strasbourg I (2006).

[111] :M. A. SLASLI, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale», Thèse doctorat, Université de NEUCHÂTEL (2002)

[112] :J. CHARPIN, B. RASNEUR, « Mesure des surfaces spécifiques », Technique de

l'Ingénieur P1045 (1982).

[113] :S. LOWELL, J. E. SHIELDS, « Powder surface area and porosity », 3ème Edition, Chapman & Hall (1991).

[114] :G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI, « Surface area and pore texture of catalysts », *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219

[115] :J. CHARPIN, B. RASNEUR, « Caractérisation de la texture poreuse des matériaux », *Technique de l'Ingénieur* P1050 (1987).

[116]:S. BREZOVSKA, V. BOSEVSKA, D. BUREVSKI, «The adsorption characteristics and porous structure of bentonite adsorbents, determined by the adsorption isotherm of water vapor», *Journal of the Serbian Chemical Society* 63 (1998) 709-718

[117]:S. KORICHI, A.ELIAS, A. MEFTI, «Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation», *Applied Clay Science* 42 (2009) 432-438

[118]:D. F. CARTER, « Spectroscopic Studies of Vanadium and Chromium in Crystalline and Amorphous Matrices », Thèse PHD, Florida State University (2003)

[119] :M. BENZINA, A. BELLAGI, « Détermination des propriétés du réseau poreux de matériaux argileux par les techniques d'adsorption d'azote et de porosimétrie au mercure en vue de leur utilisation pour la récupération des gaz », *Annales de Chimie Science des Matériaux* 15 (1990) 315-335.

[120]:Giles.C.H,Macewan.T.H,Smith.D,*Journal of chemical Society, Part XI*, pp 3973, 3993.1960.

[121]: T. Suziki, K. Ishigaki, *Chem. Eng. Commun.* 34(1985), 143.

[122] : L. El Hammari, A. Laghizil, A. Saoiabi, P. Barboux, M. Meyer, S. Brandès, R. Guillard, *Adsorption Science & Technology* 24(2006), 506.

[123]: T. Moriguchi, K. Yano, S. Nakagawa, F. Kaji, *Journal of Colloid and Interface Science*

260, 19. (2003).

[124]: S. Raicevic, T. Kaludjerovic-Radoicic, A. I. Zouboulis, *Journal of Hazardous Materials B* 117, 41. (2005).

[125]: A. Laghzizil, M. Mekkaoui, M. Ferhat, P. Barboux, *Toxicological and Environmental Chemistry* 81, 9. (2001).

[126]: T. Kawasaki, W. Kobayashi, K. Ikeda, S. Takahashi, H. Monma, *Eur.J. Biochem.* 157, 291. (1986).

[127]: S. L. Stipp, M. F. Hochella, G. A. Parks, J. O. Leckie, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56(1992), 1941.

[128]: S. I. Stipp, G. W. Ciegler, *J. Biom. Mater. Res.* 26 (1992) 169.

[129]: O. Zamoume, S. Thibault, G. Regnité, M. O. Mecherri, M. Fiallo, P. Sharrock. Macroporous calcium phosphate ceramic implants for sustained drug delivery. *Materials Science and Engineering C*. 31(2011), 1352-1356

[130]: M. Hadioui, « Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse », Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 2007.

Annexe

Tableau 1 : Valeurs de la pression relative, du volume adsorbés et l'épaisseur statistique données par Harkins et Jura de phosphate noir

P/P0	V _{ads} (cm ³ /g)	t (nm)	P/P0	V _{ads} (cm ³ /g)	t (nm)
0,045666	2,5193	0,31904443	0,890691	9,6577	1,28844177
0,096167	2,7992	0,36484877	0,938	10,4646	1,50461225
0,147097	3,0259	0,40183762	0,986396	13,1008	1,87136087
0,197112	3,2584	0,43501311	0,930724	11,0574	1,46505767
0,247059	3,4588	0,46710265	0,859576	10,4455	1,18447813
0,296617	3,6667	0,49901828	0,791202	10,357	1,01531016
0,346018	3,8782	0,53167906	0,727418	9,6031	0,90130579
0,395317	4,1007	0,56577148	0,66335	9,0429	0,81185333
0,444595	4,334	0,60199832	0,600955	8,4844	0,74046447
0,493654	4,5832	0,64091581	0,537171	7,9394	0,67850411
0,542802	4,8951	0,68361726	0,48233	6,6665	0,6316382
0,591702	5,2062	0,73087587	0,411752	4,34	0,57758132
0,640521	5,5692	0,78424185	0,349907	3,8349	0,53430572
0,68926	6,0124	0,84567919	0,280415	3,5019	0,48852457
0,738314	6,8292	0,91869306	0,21991	3,1851	0,44971016
0,78871	7,7214	1,01022383	0,153845	2,8444	0,4064326
0,83767	8,714	1,12302687	0,103109	2,5722	0,37021931

Tableau 2 : Valeurs de la pression relative, du volume adsorbés et l'épaisseur statistique données par Harkins et Jura de charbon actif

P/P0	Vads(cm ³ /g)	t (nm)	P/P0	Vads(cm ³ /g)	t (nm)
0,072966	229,6767	0,345662895	0,887423	383,5499	1,276408967
0,101165	236,6302	0,368729225	0,941751	401,8481	1,526166995
0,145885	245,2516	0,401006938	0,986515	424,5981	1,872589178
0,194608	253,2516	0,433388679	0,923743	406,1228	1,429637108
0,244131	260,9644	0,465228044	0,857405	390,3334	1,178008595
0,295963	268,5622	0,498593086	0,803889	378,6621	1,042183822
0,343988	275,6026	0,530311703	0,729953	361,404	0,905285587
0,393477	282,5609	0,564464598	0,674941	348,9002	0,826634774
0,442112	289,6609	0,600110743	0,60194	331,5345	0,741498649
0,496335	298,0112	0,643140622	0,546205	319,7179	0,68673761
0,54249	305,2768	0,683332322	0,48974	306,7873	0,637687505
0,591944	313,8275	0,731123794	0,418609	286,662	0,582585101
0,638682	322,9686	0,782098091	0,356839	276,6342	0,539011742
0,69041	333,7938	0,847248519	0,289879	266,8358	0,494644454
0,741545	346,0164	0,923993856	0,22586	257,5172	0,453526948
0,792715	358,5287	1,018428095	0,162785	247,5158	0,412449807
0,842258	371,1841	1,135230971	0,100345	235,7313	0,368097553

Tableau 3 : Valeurs dv/dr et ds/dr du phosphate noir obtenues par la méthode de BJH

$r (A^\circ)$	$dv/dr (cm^3/A^\circ.g)$	$ds/dr (m^2/A^\circ.g)$
17,9662	0,0024892	2,7709
20,7714	0,0013792	1,328
24,141	0,00034333	0,28444
28,7534	0,00026558	0,18473
35,1798	0,00017645	0,10031
44,9453	0,000081594	0,036308
62,8999	0,000035618	0,011325
111,2323	0,000016317	0,0029339

Tableau 4 : Valeurs de dv/dr et ds/dr du charbon actif obtenues par la méthode de BJH

$r (A^\circ)$	$dv/dr (cm^3/A^\circ.g)$	$ds/dr (m^2/A^\circ.g)$
15,7166	0,0098604	12,548
18,1534	0,020474	22,5553
21,0845	0,010342	9,8103
24,4293	0,0080971	6,629
29,3756	0,0066664	4,5387
35,9522	0,0042795	2,3807
46,7497	0,0026098	1,1165
63,9681	0,0012574	0,39313
104,197	0,00051073	0,098033

Tableaux 5 et 6 : Valeurs des concentrations et de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction des concentrations initiales pour les deux colorants

Rouge Solophényl		
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	Q _e (mg/g)
4	1,886	3,057
8	2,012	6,994
12	2,12	10,94
16	2,631	14,6845
20	3,944	18,028

Jaune Drimaréne		
C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	Q _e mg/g
4	1,334	3,333
8	1,886	7,057
12	2,012	10,994
16	3,631	14,1845
20	9,889	17,75

Tableau 7: Principaux phosphates de calcium [130].

Symbole	Phosphate de calcium	Formule chimique	Ca/P
MPCA	Phosphate monocalcique anhydre	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,50
MPCM	Phosphate monocalcique hydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	CaHPO_4	1,00
OCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
	Phosphate de calcium α , β ou γ	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
OCPt	Phosphate octocalcique triclinique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
OCPa	Phosphate octocalcique apatitique	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_{3,5}(\text{HPO}_4)_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$	1,33
OCPam	Phosphate octocalcique amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,33
CP (α ou β)	Phosphate tétracalcique α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
TCPA	Phosphate tétracalcique apatitique	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	1,50
ACP	Phosphate tétracalcique amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{OH})_2$	1,50
HAP	Hydroxyapatite phosphocalcique	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
TTCP	Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00

INTRODUCTION

CHAPITRE I

CHAPITRE II

CHAPITRE III

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

CONCLUSION

CHAPITRE IV

ANNEXE

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira-Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin de Cycle

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Génie Chimique

***Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate
noir de Kef Es Sennoun
(Tébessa, Algérie)***

Etudiant:

M^{elle} AMROUCHE SONIA

M^{elle} AROURI TASSADIT

Promotrice M^{me} N. MALEK

CO-promoteur M^r F. AIT MERZEG

Résumé :

Les activités de l'entreprise de textile ALCOVEL d'AKBOU (ALGERIE). Génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants synthétiques. Comme ils sont utilisés en excès pour améliorer la teinture, ils présentent une forte coloration foncée et une haute toxicité pour les eaux. Ces effluents nécessitent donc un traitement préalable permettant une diminution de la charge polluante avant d'être déversés dans le milieu naturel.

Dans ce travail, nous avons essayé d'évaluer l'efficacité d'élimination des colorants présents dans les effluents des usines textiles et de la tannerie par adsorption sur les phosphates naturels en prenant le charbon actif comme solide de référence, L'étude a porté sur l'élimination de deux colorants en fonction des différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction.

Promotion Juin 2013