

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

Thème

*Adsorption des métaux lourds sur le minerai de
phosphate naturel de Kef Es Sennoun
(Tébessa) et de l'apatite synthétique*

Réalisé par

M^{lle} BENKHANNOUCHE Nacera

M^{lle} LEDJERI Amina

Devant le jury composé de

Présidente du jury : M^r K.MOUCASSEB

Promotrice : M^{me} N.MALEK

Co-promoteur : M^r F.AIT MERZEG

Examineur : M^r B.AIADI

Examinatrice : M^{me} N .BOUZIDI

Promotion Juin 2013



Remerciements

Nous souhaitons avant toute chose, remercier Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qui nous a donné pour terminer ce travail.

Nos plus vifs remerciements vont à notre promotrice M^{me} N. MALÉK et à notre co-promoteur M^r F.AIT MERZEG pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire, pour nous avoir guidé tout au long de cette année, pour leurs critiques et leurs conseils qui nous ont permis de réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.

Un grand merci pour les enseignants M^r I.YAHIAOUI, M^{me} IKHÉLEF et M^{me} L.AIT BRAHEM et M^{me} H.BELKACEMI qui n'ont pas hésité à nous aider en cas de difficultés et qui ont pris sur leur temps pour ce faire.

On témoigne notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études.

Nous tenons également à remercier la techniciennes de laboratoire LTMGP, M^{lle} H.AYAD et à M^r M.BRAHIMI et tous nos amis et collègues de la section.

Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, nous a aidé et encouragé à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères reconnaissances.



Dédicace

Je tiens à dédier ce travail :

*A la femme la plus belle et courageuse au monde
Ma très chère Mère pour sa patience, son encouragement,
sa tendresse, ses conseils et ses sacrifices qui éclairent mon
chemin.*

*A l'homme le plus cher a mon cœur
Mon Père pour tous ce qu'il a fait pour moi tout au long
de mon existence, pour son soutien,
sa compréhension.*

*A mes sœurs Assia, Kahina et Amel que j'aime
Beaucoup et que je remercie énormément pour tous ce qu'elles
ont fait pour moi.*

*A toutes mes amies, en particulier Nacera, Lamia,
Kenza, Salima, Tassaadit, Amel, Fatiha, Naima,
Karima, Fadila, Mina et Lamia qui m'ont soutenu et pour les
moments que nous avons passés
ensemble.*

A toute ma famille sans exception.

A toute la famille de Nacera.

Amina

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

Mes chers parents qui ont toujours été derrière mes exploits, avec leur aide matérielle et morale durant tout mon cursus que Dieu les protège et le garde en bonne santé.

A mes deux frères HABIB et YANIS.

A mon unique sœur SOUHILA que j'estime beaucoup et que je remercie énormément pour tous ce qu'elle a fait pour moi.

A mes grands parents.

A toute ma famille Oncles, Tantes, Cousins et Cousines.

A tout mes amis, Amina, mina, Lamia, Fatima, Roza, Tassadit, Salima, Amel, Kahina, Kami, Wahid, Redouane, Nabil, Karim, Adel, massi et Sofiane, qui m'ont beaucoup aidé et soutenu et pour les moments que nous avons passé ensemble.

A toutes la famille de Amina.

A toutes la promotion Génie des Procédé.

Nacéra

Liste des symboles et abréviations

APS	Apatite synthétique.
B	Constantes de Langmuir caractéristique.
BET	Brunauer-Emmet-Teller.
BJH	Barret, Joyner et Halenda.
C_e	Concentration de l'adsorbât en mg/l dans le surnageant à l'équilibre.
C₀	Concentration initial de l'adsorbât en mg/l.
C_t	Concentration de l'adsorbât en mg/l dans le surnageant à l'instant t.
DMG	Diméthyleglyoxime.
DRX	Diffraction des Rayons X.
EDTA	Acide éthylènediamine tétraacétique.
FF	Fraction fine.
FG	Fraction grossière.
FI	Fraction intermédiaire.
IRTF	La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
K₁	Constante de vitesse de premier ordre en min ⁻¹ .
K₂	Constante de vitesse de second ordre en g.mg ⁻¹ . min ⁻¹ .
m	Masse du solide en g.
1/n	Paramètre de Freundlich.

OMS	Organisation mondiale de la santé.
P	Pression en atmosphère.
P^o	Pression de vapeur saturante en atmosphère.
P/P^o	Pression relative.
PB	Phosphate brut.
PN	Phosphate naturel.
P₂O₅	Anhydride phosphorique.
q_e	Quantité des ions Ni ²⁺ adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g.
q_t	Quantité des ions Ni ²⁺ adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.
R²	Coefficient de corrélation.
R_L	Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation.
S_{BET}	Surface spécifique calculé par la méthode de BET en m ² /g.
S_{ext}	Surface spécifique externe en m ² /g.
S_{mic}	Surface microporeuse en m ² /g.
STP	Condition standard de pression et de température.
T	Température ambiante en °C.
t	Temps de contact en min.
UV	Ultra Violet.
V	Volume de la solution en ml.
V_a	Vitesse d'agitation en tr/min.

V_{ads} Volume adsorbé en cm³/g.

V_{mic} Volume micropores en cm³/g.

V_p Volume poreux en cm³/g.

λ Longueur d'onde d'adsorption cm⁻¹.

Table de figures

Figure I.1 : La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds.....	8
Figure I.2 : Origine des éléments traces métalliques dans le sol	10
Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un absorbât au sein d'un grain.....	22
Figure II.2 : Classification des isothermes Giles et coll	24
Figure II.3 : Tracés des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	26
Figure II.4 : Classification selon I.U.P.A.C quatre types d'hystérésis	28
Figure II.5 : Modèle d'une monocouche	29
Figure II.6 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.....	31
Figure III.1 : Structure de l'apatite	43
Figure III.2 : Isothermes de solubilité du système CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O pour différentes températures.....	48
Figure III.3 : Réserves et ressources mondiales de phosphates naturels	51
Figure III.4 : Situation géographique des gisements de Djebel Onk.....	54
Figure IV.1 : Diagramme schématique pour la préparation d'apatite.....	63
Figure IV.2 : Schéma d'un spectrophotomètre à simple faisceau	65
Figure IV.3 : Diagramme schématique représentant les essais d'adsorption	69
Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut.....	72
Figure V.2 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et la classe fine	73
Figure V.3 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et la classe intermédiaire	74
Figure V.4 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et la classe grossière	74
Figure V.5 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et des différentes classes granulométriques	75
Figure V.6 : Diffractogramme des rayons X de l'apatite synthétique	76
Figure V.7 : Spectre infrarouge du phosphate brut	77
Figure V.8 : Spectre infrarouge de la FF et du PB.....	78
Figure V.9 : Spectre infrarouge de la FI et du PB.....	78

Figure V.10 : Spectre infrarouge de la FG et du PB	79
Figure V.11 : Spectre infrarouge des différentes fractions granulométriques (FF, FI et FG)	79
Figure V.12 : Spectre infrarouge de l'apatite synthétique	80
Figure V.13 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par le phosphate brut de Kef Es Sennoun.....	82
Figure V.14 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par l'apatite synthétique	82
Figure V.15 : Equation Transformée BET de phosphate brut de Kef Es Sennoun.....	84
Figure V.16 : Equation Transformée BET de l'apatite synthétique.....	85
Figure V.17 : Diagramme t-Plot de phosphate beige brut.....	88
Figure V.18 : Diagramme t-Plot de l'apatite synthétique	88
Figure V.19 : Courbe t-Plot (partie $0,35\text{nm} < t < 0,5\text{nm}$) de phosphate brut.....	89
Figure V.20 : Courbe t-Plot (partie $0,35\text{nm} < t < 0,5\text{nm}$) de l'apatite synthétique.....	90
Figure V.21 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de phosphate brut.....	91
Figure V.22 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de l'apatite synthétique.....	91
Figure V.23 : Répartition de la surface des pores de phosphate brut en adsorption (méthode BJH)	92
Figure V.24 : Répartition de volume des pores de phosphate brut en adsorption (méthode BJH)	93
Figure V.25 : Variation de (%) d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction de la masse PN (pH= 7, $t_c=30$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)	96
Figure V.26 : Variation de taux d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction de temps de contact pour PN (pH= 7, $t_c=30$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)	96
Figure V.27 : Variation de la quantité adsorbé en ions Ni^{2+} en fonction de temps de contact pour PN (pH=7, $t_c=30$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)	97
Figure V.28 : Variation de taux d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction de la masse pour les différentes fractions granulométriques (pH= 7, $t_c=120$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)	98
Figure V.29 : Taux d'élimination de Ni^{2+} en fonction de l'apatite synthétique et de phosphate naturel pour la concentration en Ni^{2+} ($C_i=10$ mg/l ; pH=7 ; $V_a=300$ tr/min ; $t =120$ min) ...	99
Figure V.30 : Taux d'élimination de Ni^{2+} en fonction des différents adsorbants ($C_i=10$ mg/l ; pH=7; $V_a=300$ tr/min ; $t =120$ min)	99
Figure V.31 : Variation des (%) d'élimination d'ions Ni^{2+} sans l'agent complexant EDTA ($C= 10$ mg/l, $t =120$ min)	100
Figure V.32 : Variation des (%) d'élimination d'ions Ni^{2+} avec l'agent complexant EDTA ($C= 10$ mg/l, $t =120$ min)	102

Figure V.33 : Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} sur le PN	102
Figure V.34 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour le PN.....	103
Figure V.35 : Transformés de Freundlich pour le PN.....	104
Figure V.36 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du premier ordre pour le PN.....	106
Figure V.37 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du second ordre pour le PN	107
Figure V.38 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour le PN à 2 mg/l.....	109
Figure V.39 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour le P à 10 mg/l.....	108
Figure V.40 : Représentation graphique selon le modèle de diffusion externe pour le PN à 2 mg/l.....	109
Figure V.41 : Représentation graphique selon le modèle de diffusion externe pour le PN à 10 mg/l.....	110

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Flux des métaux lourds dans l'environnement.....	6
Tableau I.2 : Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9g an^{-1}).....	9
Tableau I.3 : Les effets de certains métaux lourds sur la santé.....	12
Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques du nickel.....	13
Tableau I.5 : Effets toxique du nickel sur l'homme.....	15
Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.....	22
Tableau III.1 : Principaux phosphates de calcium.....	41
Tableau III.2 : Diverses valeurs de produits de solubilité de quelques phosphates de calcium à 25 °C.....	47
Tableau IV.1 : Quelques propriétés physiques et chimiques de $(\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O})$	59
Tableau IV.2 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.....	60
Tableau IV.3 : Rendements massiques des poudres d'apatite synthétique (APS) obtenu à différent temps d'agitation et pour un temps de maturation fixé.....	64
Tableau IV.4 : Rendements massiques des poudres d'apatite synthétique (APS) obtenu à différent temps de maturation pour un temps d'agitation.....	64
Tableau IV.5 : Limites des spectres proche UV et visible.....	65
Tableau V.1 : Résultats des analyses chimique des échantillons.....	71
Tableau V.2 : Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate brut.....	72
Tableau V.3 : L'élément caractéristique pour l'apatite synthétique.....	75
Tableau V.4 : Position et identification des bandes observées par IR.....	77
Tableau V.5 : Résultat de la transformée de BET ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) de phosphate brut de kef Es Sennoun.....	84
Tableau V.6 : Résultat de la transformée de BET ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) de l'apatite synthétique.....	84
Tableau V.7 : Données du modèle BET.....	85

Tableau V.8 : Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe.....	90
Tableau V.9 : Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du phosphate brut et l'apatite synthétique.....	92
Tableau V.10 : Caractérisation des pores du phosphate brut de kef Es sennoun.....	93
Tableau V.11 : Récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale du phosphate beige et de l'apatite synthétique.....	94
Tableau V.12 : Données d'équilibre pour le PN.....	101
Tableau V.13 : Valeurs des constantes de Langmuir à la température ambiante.....	103
Tableau V.14 : Valeurs de R_L pour le PN à la température ambiante en fonction de la concentration initial en nickel.....	104
Tableau V.15 : Valeurs des constantes de Freundlich à la température ambiante.....	105
Tableau V.16 : Paramètres cinétiques d'adsorption du nickel sur le PN selon le modèle du premier ordre pour le PN.....	106
Tableau V.17 : Paramètres cinétiques d'adsorption du nickel sur le PN selon le modèle du second ordre pour le PN.....	107
Tableau V.18 : Valeurs des constantes de diffusion interne calculées pour le PN.....	109
Tableau V.19 : Valeurs des constantes de diffusion externe calculées des pour le PN.....	110

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Pollution par les métaux lourds	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralité sur les métaux lourds.....	3
I.3. Définition des métaux lourds.....	3
I.4. Origine des métaux lourds.....	4
I.4.1. Origine naturelle.....	4
I.4.1.1. Les roches primaires.....	5
I.4.1.2. Les roches de la zone d'oxydation.....	5
I.4.1.3. Les sels.....	5
I.4.2. Origine anthropique.....	6
I.4.2.1. L'industrie.....	6
I.4.2.2. Les transports.....	7
I.4.2.3. L'agriculture.....	7
I.4.2.4. Les décharge de déchet ménager.....	7
I.4.2.5. Les exploitations minières.....	8
I.4.2.6. Corrosion des canalisations.....	8
I.5. Les effet de la pollution par les métaux lourds.....	8
I.5.1. Les effets sur l'environnement.....	8
I.5.1.1. Contamination des sols.....	9
I.5.1.2. Contamination de l'air.....	10
I.5.1.3. Contamination de l'eau.....	10
I.5.2. Les effets sur la santé.....	11
I.6. Le Nickel.....	13
I.6.1. Toxicité du nickel pour l'homme.....	14
I.6.2. Effet du nickel sur l'environnement.....	16
I.7. Les technique de décontamination des eaux polluées par les métaux lourds.....	16
I.7.1. Précipitation.....	17
I.7.2. Co- précipitation.....	17

I.7.2.1. L'adsorption	18
I.7.2.2. Formation de cristaux mixtes	18
I.7.2.3. Occlusion	18
I.7.2.4. Le piégeage mécanique	18
I.7.3. Reprécipitation	19
I.8. Conclusion	19

Chapitre II : Théorie de l'adsorption

II.1 Introduction	20
II.2. Généralité sur l'adsorption	20
II.3. Types d'adsorption	21
II.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)	21
II.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)	21
II.4. Mécanisme d'adsorption.....	22
II.5. Facteurs influents sur l'adsorption	23
II.5.1. Paramètres liés à l'adsorbant	23
II.5.2. Paramètres liés à la nature de l'adsorbât	23
II.5.3. Paramètres liés aux conditions opératoires.....	23
II.6. Isothermes d'adsorption	24
II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	24
II.6.1.1. Classification selon Giles et coll	24
II.6.1.1.1. L'isotherme convexe de type S	25
II.6.1.1.2. L'isotherme convexe de type L	25
II.6.1.1.3. L'isotherme convexe de type H.....	25
II.6.1.1.4. L'isotherme convexe de type C.....	25
II.6.1.2. Classification selon l'I.U.P.A.C	26
II.6.1.2.1. Isothermes de type I.....	26
II.6.1.2.2. Isothermes de type II	27
II.6.1.2.3. Isothermes de type III	27
II.6.1.2.4. Isothermes de type IV	27
II.6.1.2.5. Isothermes de type V	27
II.6.2. Modélisation de l'adsorption	28
II.6.2.1. Isotherme de Langmuir.....	28
II.6.2.2. Isotherme de Freundlich	30

II.6.2.3. Isotherme de B.E.T	31
II.6.2.4. Autres modèles	31
II.7. Les modèles cinétiques d'adsorption.....	32
II.7.1. Modèles basés sur la réaction	32
II.7.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre (modèle Lagergren)	32
II.7.1.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	33
II.7.2. Modèles basés sur la diffusion.....	33
II.7.2.1. Modèle de diffusion externe	33
II.7.2.2. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)	34
II.8. Etude thermodynamique.....	34
II.9. Conclusion.....	35

Chapitre III : Généralités sur les minerais de phosphate (phosphate de Djebel Onk)

III.1. Introduction	37
III.2. Historique	37
III.3. Origine des gisements de phosphates.....	38
III.3.1. Les gisements de phosphates d'origine ignée	38
III.3.2. Les gisements de phosphates d'origine sédimentaire	38
III.4. Conditions géologiques de la formation des gisements phosphatés	38
III.5. Principales caractéristiques des phosphates naturels	39
III.5.1. Caractéristiques pétrographiques	39
III.5.2. Caractéristiques minéralogiques	40
III.5.2.1. Les apatites	40
III.5.2.2. Les minéraux de gangue.....	44
III.5.3. Caractéristiques morphologiques	44
III.5.4. Nature et composition des phosphates naturels.....	45
III.5.4.1. Phosphates macro-cristallins	45
III.5.4.2. Phosphates microcristallins	45
III.5.4.3. Phosphates cryptocristallins	45
III.5.5. Chimie des phosphates	45
III.5.6. Propriétés physico-chimique des phosphates	46
III.5.6.1. Décomposition thermique	46
III.5.6.2. La solubilité.....	46
III.5.6.3. Réaction chimique.....	48

III.5.6.4. Biominéralisation	48
III.5.6.5. Adsorption et propriété de surface	49
III.5.6.6. Propriétés mécaniques	49
III.6. Domaines d'utilisation	49
III.7. Les gisement de phosphate dans le monde.....	50
III.8. Les phosphate Algériens (Djebel Onk)	52
III.8.1. Aperçu géologique sur les phosphates de Djebel Onk.....	52
III.8.2. Situation géographique de Djebel Onk	52
III.8.3. Origine et formation du phosphate de Djebel Onk	55
III.8.4. Caractéristiques pétrographique, minéralogiques et chimiques des minerais de Djebel Onk	55
III.8.4.1. Caractéristiques pétrographiques	55
III.8.4.2. Caractéristiques minéralogiques	56
III.8.4.3. Caractéristiques chimiques.....	56
III.9. Conclusion.....	57

Chapitre IV : Matériels et méthodes expérimentales

IV.1. Introduction.....	58
IV.2. Matériels et réactifs	58
IV.2.1. Matériels utilisés	58
IV.2.2. Produits chimiques.....	59
IV.2.3. Adsorbants	59
IV.2.4. Adsorbats	59
IV.3. Préparation et caractérisation des adsorbants.....	60
IV.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques.....	60
IV.3.2. Procédure expérimentale de l'élaboration des apatites à partir du phosphate naturel beige (Kef Es Sennoun)	61
IV.3.3. Méthodes de caractérisation.....	64
IV.4. Application des adsorbants dans l'adsorption du chlorure de nickel.....	68
IV.4.1. Paramètres étudiés.....	68
IV.4.2. Préparation de la solution aqueuse de nickel (II)	68
IV.4.3. Expériences d'adsorption des ions Ni ²⁺	68
IV.5. Conclusion	70

Chapitre V : Résultats et interprétations

V.1. Introduction	71
V.2. Caractérisation des adsorbants	71
V.2.1. La composition chimique	71
V.2.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)	72
V.2.2.1. Composition minéralogique du phosphate brut.....	72
V.2.2.2. Composition minéralogique des fractions granulométriques.....	73
V.2.2.3. Composition minéralogique de l'apatite synthétique	75
V.2.3. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)	76
V.2.4. Caractérisation texturale (BET)	81
V.2.4.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K.....	81
V.2.4.2. Détermination de la surface spécifique	83
V.2.4.3. Détermination du volume poreux total.....	87
V.2.4.4. Caractérisation de la microporosité et détermination des surfaces spécifiques externes.....	87
V.2.4.5. Détermination du volume microporeux	90
V.2.4.6. Détermination de la distribution poreuse	92
V.3. Résultats et discussions des tests d'adsorption.....	94
V.3.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement d'élimination des ions Ni ²⁺	94
V.3.1.1. Influence de la masse initiale de phosphate naturel	94
V.3.1.2. Influence du temps de contact sur le phosphate naturel.....	96
V.3.1.3. Influence de la masse initiale, l'apatite synthétique, phosphate naturel et les différentes fractions granulométrique de phosphate sur le taux d'élimination des ions Ni ²⁺ par adsorption	97
V.3.1.4. Influence de la présence d'agent complexant.....	100
V.4. Isotherme d'adsorption.....	101
V.4.1. Type d'isotherme d'adsorption	101
V.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	102
V.4.2.1. Modèle de Langmuir	102
V.4.2.2. Modèle de Freundlich.....	104
V.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption	105
V.5.1. Modèle basé sur la réaction	105
V.5.1.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	105

V.5.1.2. Modèle cinétique de second ordre.....	106
V.5.2. Modèle basé sur la diffusion	107
V.5.2.1. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)	108
V.5.2.2. Modèle de diffusion externe.....	109
V.6. Conclusion.....	110
Conclusion générale	111
Références bibliographiques	114
Annexes	
Annexe I.....	122
Annexe II.....	123
Annexe III	125
Annexe IV	130
Annexe V.....	132

Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes et de produits chimiques d'origine industriels (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticide, engrais...). Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique [1].

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur qualité en dessous des seuils admissibles définis par les normes [2].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, l'extraction par solvant, la précipitation, la coprecipitation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et dans certains cas sont limitées en termes de rendement d'élimination des métaux. L'adsorption par les charbons actifs commerciaux est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux polluées par les métaux lourds. Cependant, ces adsorbants sont relativement coûteux et par conséquent, peu accessible à grande échelle [3]. Ceci a conduit de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides tels que les argiles, la zéolite et les phosphates [4].

Il est bien connu que l'industrie des phosphates adsorbe environ 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Toutefois, son utilisation dans le domaine de la physico-chimie des surfaces devrait constituer une nouvelle approche dans la technologie moderne de valorisation de ce type de matériau [5].

Le but de notre étude est d'une part, synthétiser une apatite en utilisant le phosphate naturel beige Algérien de la région de Djebel Onk (Tébessa), qui est une source minérale disponible à cout faible et d'autre part, lancer des essais d'adsorption du nickel par différents absorbant à savoir : l'apatite synthétisée, le phosphate naturel Algérien de Djebel Onk (Tébessa) et des différentes fractions granulométriques.

Ce présent travail comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur la pollution par les métaux lourds et les différentes techniques de décontaminations des eaux polluées par les métaux lourds.
- Le deuxième chapitre traite la théorie de l'adsorption, en mettant l'accent sur les différents modèles mathématiques qui décrivent les mécanismes, la cinétique d'adsorption ainsi que la thermodynamique.
- Nous présentant dans le troisième chapitre d'une part des généralités sur le phosphate naturel dans le monde (structure, morphologie, pétrographie, domaine d'utilisation) et d'autre part à aperçu sur les phosphate algérien (le phosphate de Djebel Onk).
- Le chapitre quatre décrit la procédure expérimentale ainsi que les différentes techniques d'analyses.
- Les résultats obtenus et leur discussions qui concernent : la caractérisation des absorbants par différentes méthode de caractérisation (DRX, IRTF, BET) et les essais d'adsorption du nickel sont regroupés dans le cinquième chapitre.
- En conclusion, nous mettons en évidence l'ensemble des résultats essentiels obtenus au cours de cette étude et quelques perspectives.

Chapitre I

Pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le nickel, le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela, des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations [1].

Dans ce chapitre, nous avons exposé quelques généralités sur les métaux lourds, notamment leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé. Ceci est suivi par quelques procédés d'élimination de ces métaux.

I.2. Généralité sur les métaux lourds

Les métaux sont des composés naturels pouvant être présents dans les trois composantes de l'environnement qui sont l'air, l'eau et le sol, mais en général en quantités très faible.

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (par exemple le bore), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indifféremment des métaux et métalloïde réputés toxiques.

Pour ces différentes raisons, l'appellation éléments traces métalliques (ETM) est préférable à celle de métaux lourds [3].

I.3. Définition des métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme [6]:

- Tout métal dont la densité est supérieur à 5 g/cm³.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium. (Z=11), présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en de très faibles quantités. Certains de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium, sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes.

D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'urée, mais aussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Certains n'ont pas de fonctions biologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées et sous forme chimique bio disponible, devenir toxique [7].

Par ordre décroissant de toxicité spécifique, les métaux sont classés comme suit:

Hg > Cr > Zn > Ti > Mo > Cu > Ni > Pb > Zn [8]

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions en fixant des teneurs. Donc, il est important de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sont respectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer [9].

I.4. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques [10].

I.4.1. Origine naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle

dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question [10].

I.4.1.1. Les roches primaires

Sont désignées ainsi les roches indemnes de toute oxydation ou altération ultérieures, notamment celles des agents météorologiques.

- **Roches ignées (magmatiques)**

L'incorporation des éléments en traces dans les roches ignées est largement contrôlée par leur état de valence et leur rayon ionique. Les similitudes de ces paramètres avec ceux des ions majeurs vont déterminer l'affinité des éléments traces à se substituer dans les minerais des roches. Cependant d'autres paramètres comme l'électronégativité et le type de coordination sont également importants.

- **Roches sédimentaires et métamorphiques**

Il existe de fortes contrastes de fond géochimique entre les faciès sédimentaires qui en dehors de tout phénomène minéralisateur contiennent généralement peu d'éléments traces (grès, calcaires, etc.), alors que les sédiments associés à une phase organique détritique (black shales) peuvent concentrer de nombreux éléments traces et atteindre des teneurs économiques (terre rares, Ge, Pb, Zn, V, etc.) [10].

I.4.1.2. Les roches de la zone d'oxydation

On désigne ainsi les roches situées à peu de distance de la surface du sol, une à quelques dizaines de mètres au maximum, et qui sont le siège de circulation d'eaux météorologiques chargées en oxygène [10].

I.4.1.3. Les sols

Les sols se développent au sommet de la zone d'oxydation des substrats rocheux et doivent aux roches une bonne part de leur composition minéralogique et géochimique.

Deux cas se présentent :

- Les roches primaires sont dépourvues de sulfures.
- Il y a des sulfures dans les roches primaires : dans ce cas, on peut rencontrer dans les sols des minéraux très riches en métaux lourds, et les sols eux-mêmes sont plus ou moins fortement enrichis : ce sont les zones d'anomalies géochimiques [10].

I.4.2. Origine anthropique

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes des métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciation) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments [11].

Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau I.1 nous renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique (Lié aux activités humaines).

Tableau 1.1 : Flux des métaux lourds dans l'environnement [8]

Eléments	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
AS	150	90	1,7
Cd	43	4,5	9,6
Cr	7810	810	9,6
Cu	9162	375	24,4
Pb	3665	180	20,4
Hg	17,8	0,9	19,8
Ni	1134	255	4,4
Zn	7467	540	13,8

On constate que les rapports (flux anthropogénique/ flux naturel) sont tous supérieurs à un (1) c'est à dire que le risque de contamination des cycles biogéochimiques par les activités humaines est très grand. L'influence de celles-ci est marquée par une augmentation de la concentration en métaux dans les sédiments des rivières et des lacs (liée à leur faible solubilité aux pH habituels des eaux (5 à 9). Dans le sol, la pollution est plus sournoise puisque ce compartiment a la propriété de fixer les métaux. On risque donc d'observer des effets de bioaccumulation.

I.4.2.1. L'industrie

Les combustions de charbon engendrent des effluents gazeux qui peuvent contenir (As, Hg, Mo, Se). D'autres émissions gazeuses viennent des fonderies : (Ta, Cr, Pb). Les

industries de traitement de surface (cadmiage, zingage, galvanisation, chromage, étamage, nickelage, anodisation de l'aluminium) peuvent rejeter des effluents liquides contenant du (Cr, Zn, Cd, etc.). Les sites de traitement du bois peuvent rejeter du Cu et du Cr notamment. Les pigments pour peintures et encres peuvent contenir du (Cd, Pb, Zn, Cr). Les tanneries peuvent rejeter des effluents chargés de (Cr³⁺). Notons que la plupart des industries font des efforts d'épuration des eaux et des gaz. Il est également possible de modifier les procédés de fabrication pour les rendre moins polluants (technologies propres) [12].

I.4.2.2. Les transports

On observe, sur les routes, des dépôts de métaux agglutinés avec les huiles de carter (usure des moteurs) ainsi que des dépôts provenant de l'usure des pneus. On peut observer une contamination en Pb et Cd sur une bande de 10 à 20 m le long de l'axe routier. Les eaux de ruissellement des chaussées urbaines et autres peuvent être assez chargées en polluants. En milieu urbain, les eaux de pluie peuvent également emporter les métaux des toitures (Pb, Zn, Cu) [13].

I.4.2.3. L'agriculture

L'épandage d'engrais peut amener des métaux (Sr, Ba, Mn, F, Zn, Cd) provenant des craies phosphatées, phospho-gypse. Les effluents d'élevage peuvent également apporter du Cu, Zn, et Mn. En effet, les rations alimentaires des porcs, volailles et des bovins sont enrichies en Cu (35 à 175 ppm) et en Zn (150 à 250 ppm) qui se retrouvent intégralement dans les lisiers et fumiers. Les produits phytosanitaires peuvent également apporter du cuivre (cas bien connu de la bouillie bordelaise : sulfate de cuivre additionné de chaux). Ce composé est utilisé comme fongicide (vigne, pomme de terre,.....), L'étain et l'arsenic peuvent également entrer dans la formulation de certains pesticides.

I.4.2.4. Les décharge de déchets ménagers

Les métaux lourds sont régulièrement présents dans les décharges. Des études ont montré qu'il restait 99,9% du stock des métaux dans la décharge au bout de 30 ans [14]. On a déterminé un ordre de « mobilité » (facilité de transfert dans la phase aqueuse) :



Le pH, le potentiel redox, la présence de sulfures, la complexations sont des facteurs qui influencent grandement la possibilité de retrouver ces métaux dans les milieux aquatiques [15].

I.4.2.5. Les exploitations minières

Les éléments métalliques sont en concentration très importante sur les sites miniers. Lorsque les métaux sont inclus dans les minerais, ils sont peu altérables donc peu mobiles. Les risques résultent de l'érosion des sulfures qui, par oxydation à l'air, forment de l'acide sulfurique qui solubilise ainsi le métal [16].

I.4.2.6. Corrosion des canalisations

Il s'agit ici des canalisations qui amènent l'eau potable vers le robinet. Certaines canalisations en cuivre se recouvrent intérieurement de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de CuCO_3 . Les soudures (Pb-Sn) peuvent s'oxyder en carbonate de plomb. Les tuyaux de plomb sont éliminés de plus en plus en raison de la toxicité de ce métal [17].

I.5. Les effets de la pollution par les métaux lourds

I.5.1. Les effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux [18]. La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds est représentée sur le diagramme de la figure I.1

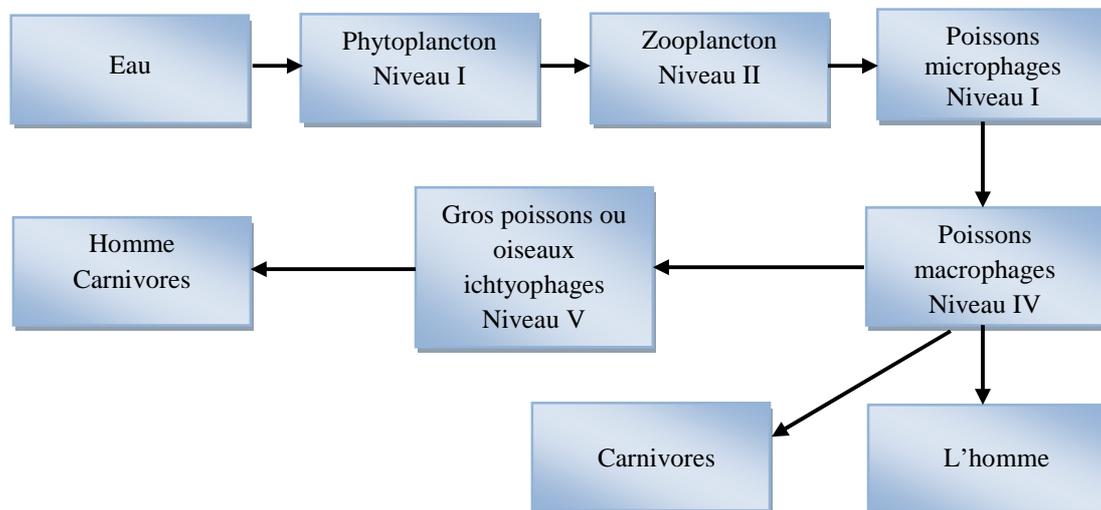


Figure I.1 : La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds [8]

La liste des métaux à surveiller varie selon les milieux considérés : émission atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Ces éléments, sous forme de traces, s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides et peuvent s'accumuler dans certaines zones favorables à la sédimentation ou à la concentration de particules qui y sont stockées et qui peuvent être remises en suspension à l'occasion de crues [19].

Tableau I.2 : Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9g.an^{-1}) [21]

Eléments	Air	Eau	Sol
Antimoine	3,5	18	26
Arsenic	19	42	82
Cadmium	7,6	91	22
Chrome	31	143	898
Cuivre	35	1,2	971
Plomb	332	138	759
Mercure	3,6	6,5	8,3
Nickel	52	1,4	294
Sélénium	6,3	41	41
Vanadium	86	33	128
Zinc	132	237	1322

I.5.1.1. Contamination des sols

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments soit mobiles [6]. Dans le premiers cas, les quantités disponibles sont infimes et elles aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions directes de la concentration deviennent alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leurs disponibilités pour les plantes. En outre depuis quelques années, les pluies acide augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles [6].

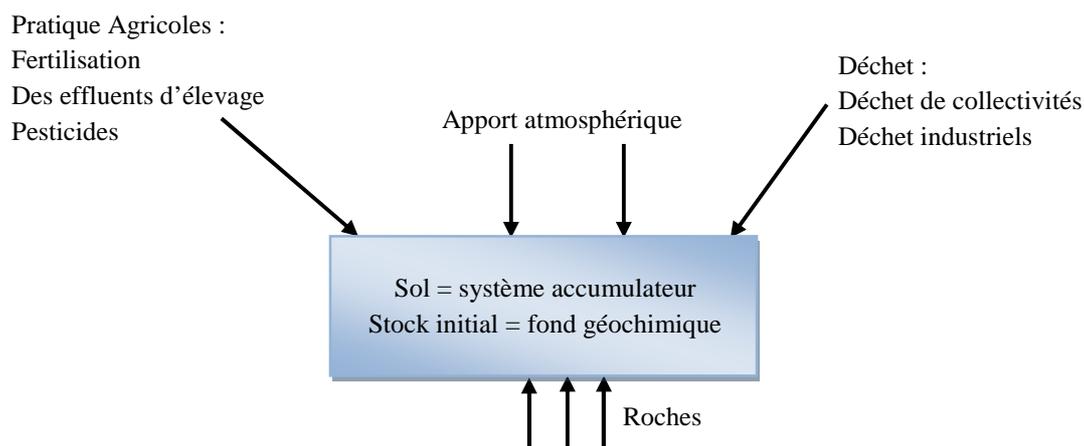


Figure I.2 : Origine des éléments trace métalliques dans le sol [21]

I.5.1.2. Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [6].

I.5.1.3. Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexations, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont [6] :

- La forme chimique initiale du métal.
- La perméabilité du sol et du sous-sol.
- La porosité du sol.
- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques.
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes.

- Le potentiel redox du sol.
- La composition minéralogique du sol : (complexations des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc. [6].

I.5.2. Les effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement [21]. Le tableau I.3 regroupe les effets de certains métaux sur la santé.

Le tableau I.3 : Regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [23]

Métaux	Effets sur la santé
Arsenic	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cancérogène et atteinte de plusieurs organes (foie, système nerveux, peau...) ✓ Pas d'organe cible pour les expositions de longue durée
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Pas d'effets Cancérogène du zinc par voie orale ou par inhalation ✓ Mais, le chromate de zinc est cancérogène
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Potentiel toxique élevée ✓ Dommage rénaux pour des expositions chronique à faible dose
Nickel	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ✓ Composés du nickel sont cancérogènes (groupe A1) pour le nez, poumons
Chrome	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ✓ Trouble dermatologique, anémie ✓ Composés avec de chrome VI responsable eczéma chrome VI cancérogène (groupe A₁ : concere prouvé chez l'homme)
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Effet irritant par inhalation, allergie par contact ✓ Lésion du foie par vois orale sur période longue
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Entraîne l'anémie forte dose ✓ Perturbe le système nerveux et les reins ✓ Effet mutagène l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Mercure	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Tous les composés du mercure sont toxiques de faible doses ✓ Cerveau et rein touchés ✓ Intrication chronique responsable de dommage irréversible sur le système nerveux central et périphérique ✓ Sous la forme organique peut perturber le développement du foetus
Vanadium	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Effet irritatif a forte dose pour les yeux, le nez, bronches

I.6. Le Nickel

Le nickel, qui fait l'objet de notre étude est un élément chimique métallique blanc argenté de symbole Ni.

Le nickel fait partie de la triade du fer et occupé le huitième groupe des éléments de transition avec le fer et le cobalt.

Le nickel est un métal résistant, malléable, ductile et facilement polissable. Il est magnétique en dessous de 345°C. Il est soluble dans l'acide nitrique dilué, passif (non réactif) dans l'acide nitrique concentré et ne réagit pas avec les bases [6].

Les principales propriétés de nickel sont rassemblées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques du nickel [6]

Propriétés	Caractéristiques
Masse atomique	58,69 g/mol
Numéro atomique	28
Isotopes les plus stable : 5	^{58}Ni (68,85%), ^{60}Ni (26,10%), ^{61}Ni (1,15%), ^{62}Ni (3,60%), ^{64}Ni (0,90%)
Densité	8,9
Température de fusion	1 455 °C
Température d'ébullition	2 730 °C

Le nickel figure en 28^{ème} position des éléments les plus réponsus dans la nature. La teneur de la croute terrestre en nickel est d'environ 0,008 % en poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites [6].

Le nickel entre dans la composition de nombreux alliages en raison de ses caractéristiques de dureté et de résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé pour la protection des pièces métalliques et dans le traitement avant chromage. Associé au cadmium, il entre dans la fabrication d'éléments de batteries. Son emploi comme catalyseur dans l'industrie chimique est important. Dans la pollution d'origine industrielle, on les trouve généralement associé aux cyanures, au mercure, à l'arsenic, au chrome, etc. Le nickel est utilisé aussi dans

la production d'aciers inoxydables et d'aciers spéciaux [23]. Il est également employé dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaies, outils, ustensiles de cuisine....). Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique. Il entre dans la fabrication de pigments minéraux et céramiques. Il est employé en solution pour le nickelage électrolytique. Il est utilisé comme mordant pour les textiles [23].

Le fait que le nickel ne soit généralement pas retrouvé dans les eaux souterraines indique que la présence de ce métal est principalement liée aux activités humaines. Le nickel est susceptible de provoquer des corrosions dans le circuit de distribution d'eau potable [24,25].

Le nickel est un élément dont le niveau de toxicité a été ramené par l'OMS (Organisation mondiale de la santé) des 1994 à 20µg /l. Comme le plomb, c'est un élément qui peut être introduit dans l'eau au niveau des réseaux à l'intérieur des habitations. En effet, de nombreux accessoires de distribution d'eau sont susceptibles de contribuer à l'augmentation du nickel dans l'eau (robinetterie, alliages de chauffage des ballons d'eau chaude électriques). Le nickel peut se retrouver dans les eaux de surface et dans l'eau souterraines puisque sa rétention par le sol est difficile [25, 26].

I.6.1. Toxicité du nickel pour l'homme

Le nickel joue un rôle essentiel dans des nombreux processus biologiques. Il intervient notamment comme cofacteur de l'uréase.

Trois modes d'absorption sont possibles avec des effets qui peuvent être de nature différente (voir tableau I.5).

Tableau I.5 : Effets toxique du nickel sur l'homme [27]

Mode d'absorption	Toxicologie aiguë	Toxicologie chronique	
		Effets systémiques	Effets cancérogènes
Inhalation	maux de tête, vertige, nausées, vomissements, insomnie et irritabilité suivi de douleur constrictive dans les poitrines, de toux sèche, de dyspnée, de tachycardie de symptômes gastro-intestinaux occasionnels, de sudation, de perturbation visuelles et de débilité LOAEL=382 mg.m ⁻³	-Bronchite chronique, emphysème -diminution de la capacité vitale (pour une exposition >40 µg Ni.m ⁻³ -asthme -stimulation du système immunitaire	Cancer des poumons et du nez
Ingestion	-Arrêt cardiaque. -Nausée, vomissement, diarrhées, crampes abdominales, maux de tête, sensation d'ébriétés (pour une exposition estimation ente 7 et 36 mg Ni .Kg ⁻¹)		
Cutanée	Dermatite de contact *LOAEL= 9 µg Ni.Kg ⁻¹	-Allergie de contact	

*LOAEL: Lowest-Observed-Adverse-Effect Level

I.6.2. Effet du nickel sur l'environnement

➤ **Sur les plantes**

Toxique sur la majorité des plantes. Provoque des changements de la composition des algues à partir de 0,002 mg Ni /l [28].

➤ **Sur les poissons**

La réduction de la calcification du squelette, l'augmentation d'hématocrite d'hémoglobine et la diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. La concentration létale est supérieure à 1mg/l [28].

➤ **Sur invertébrés**

La concentration létale typique est de l'ordre de 0,5 à 20 mg/l et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique [28].

I.7. Les technique de décontamination des eaux polluées par les métaux lourds

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés aux cours des dernières décennies afin de développer des procédés efficaces et peu coûteux pour traiter les effluents chargés en métaux [29-30].

Les métaux peuvent être éliminés par précipitation sous formes d'oxydes/hydroxydes, sulfures, carbonates et phosphates. Des agents de précipitation sélectifs ont également été développés au cours de ces dernières années pour le traitement de certains types d'effluents [31].

Dans certain cas, les réactions d'oxydoréduction peuvent également intervenir pour la précipitation de certains métaux, comme le chrome et l'arsenic. Des procédés de décontamination des effluents industriels utilisent également des microorganismes pour récupérer les métaux sous forme de précipités.

D'autre techniques comme la coagulation et/ou la floculation peuvent être associées à la précipitation chimique pour améliorer les caractéristiques de déshydratations des floes métalliques générés. La déshydratation mécanique des boues et la séparation entre les phases solide et liquide (S/L) et elle est qualifiée généralement en terme de capacité de décantation, de filtration (filtre-presse) et de centrifugation.

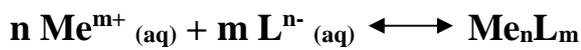
Parmi les techniques de traitement développées jusqu'à nos jours, la précipitation et la co-précipitation restent les méthodes les plus utilisées pour l'enlèvement des métaux des eaux souterraines, des eaux de surfaces et des effluents industriels suivis des techniques

d'adsorption, d'extraction par solvant ou par membrane ou encore par échange d'ions [32-33].

I.7.1. Précipitation

La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle [34].

La précipitation, à l'inverse de la dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide selon l'équilibre général :



Ces équilibre de précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique K_s , appelée produit de solubilité.

Dans le cas de la précipitation d'une espèce M_nL_m il s'exprime sous la forme :

$$K_s = |\text{M}_e^{m+}|^n |\text{L}^{n-}|^m$$

Où :

$|\text{Me}^{m+}|$ et $|\text{L}^{n-}|$ représentent les activités des espèces dans la phase liquide et n et m leurs coefficients stœchiométriques respectifs.

Le produit de solubilité K_s est la constante numérique qui décrit la condition d'équilibre d'une solution saturée par un soluté peu soluble. En d'autres termes K_s est la valeur à saturation du produit des ions ou produit d'activité ionique K_i . Pour définir l'état de la solution, on introduit le produit d'activité ionique Ω , tel que [34]:

$$\Omega = \frac{K_i}{K_s}$$

$\Omega > 1$: la solution est dite sursaturée

$\Omega < 1$: la solution est sous-saturée

I.7.2. Co-précipitation

La co-précipitation est le phénomène au cours duquel les composés s'incorporent au précipite durant sa formation, alors qu'ils sont solubles. Il existe quatre principaux mécanismes de co-précipitation : l'adsorption de surface, la formation de cristaux mixte, l'occlusion et le piégeage mécanique. L'adsorption est la formation de cristaux mixtes sont

des processus d'équilibre, tandis que l'occlusion et le piégeage mécanique résultent des modalités de croissance du cristal [35].

La co-précipitation est aussi définie comme la précipitation simultanée de plusieurs espèces chimique [36].

I.7.2.1. L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'absorbant. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Elle implique dans tous les cas l'existence d'attraction plus au moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [3].

I.7.2.2. Formation de cristaux mixtes

Lors de la formation des cristaux mixtes, un des ions du réseau cristallin d'un solide est remplacé par un ion d'une autre espèce. Pour que cet échange se produise, il faut que les deux ions aient la même charge et que leurs tailles ne diffèrent pas de plus de 5% environ. En outre, les deux sels doivent appartenir à la même classe cristalline. Par exemple, le sulfate de baryum formé par l'addition de chlorure de baryum à une solution contenant des ions sulfate, plomb et acétate est fortement contaminé par du sulfate du plomb, malgré la présence d'ions acétate destinés à empêcher la précipitation de sulfate de plomb par masquage. Des ions plomb remplacent ainsi une partie des ions baryum dans les cristaux de sulfate de baryum [35].

I.7.2.3. Occlusion

Lorsqu'un cristal croît trop rapidement pendant sa formation, des ions étrangers présents dans la couche des contre-ions peuvent être piégés, ou occlus, à l'intérieur de ce cristal. La quantité de matière retenue par occlusion est la plus élevée dans la partie du cristal qui s'est formée au début de la cristallisation. Car la sursaturation, et par conséquent la vitesse de croissance, y était maximale [35].

I.7.2.4. Le piégeage mécanique

Le piégeage mécanique se produit lorsque des cristaux sont très proches l'un de l'autre pendant leur croissance. Dans ce cas, le rapprochement du à leur croissance emprisonne une partie de la solution dans des espace interstitiels [35].

Il faut noter que des cristaux mixtes peuvent se former aussi bien dans des précipités colloïdaux que des précipités cristallins, alors que l'occlusion et le piégeage mécanique se limitent aux précipités cristallins [35].

La précipitation et la co-précipitation sont réversibles et peuvent à la fois intervenir dans les processus de rétention ou de désorption des éléments métalliques. Le phénomène de précipitation peut devenir majoritaire dans des cas particuliers. Les métaux précipitent principalement sous forme de carbonates de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes [22].

Le pH de la solution, la concentration en soluté ainsi que la température et le potentiel d'oxydoréduction sont des facteurs importants dans le contrôle de la précipitation [22].

I.7.3. Reprécipitation

Une méthode drastique et efficace pour réduire les effets de l'adsorption est la reprécipitation. Dans ce cas, le solide filtré est redissous puis reprécipité. Le premier précipité n'entraîne habituellement qu'une fraction du contaminant présent dans le solvant original. Dès lors, la solution contenant le précipité redissous a une concentration en contaminant beaucoup plus faible que la solution de départ, et l'adsorption qui se produit pendant la deuxième précipitation est donc moins importante. La reprécipitation augmente de manière substantielle le temps requis pour l'analyse, mais elle est souvent nécessaire dans le cas de précipité tels que les oxydes hydratés de fer (III) et d'aluminium qui ont une tendance très marquée à adsorber les hydroxydes de cation de métaux lourds, tels que zinc, le cadmium et le manganèse [35].

I.8. Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

Chapitre II

Théorie de l'adsorption

II.1. Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [1].

II.2. Généralité sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [37].

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

L'adsorption est la fixation des molécules dissoutes par la phase solide. Cette fixation est due à l'établissement de liaisons secondaires de surface entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, ou dipôle-dipôle ou liaison de Van der Waals [38].

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces [39]. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint [40].

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique.

- Dans l'adsorption physique, les forces de Van der Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mole.
- En chimisorption, un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant, des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mole.

L'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (Composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât [41].

II.3. Types d'adsorption

II.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption de molécules sur un adsorbant se traduit par une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondée sur l'attraction mutuelle des molécules de l'adsorbât et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van der Waals, les quelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés orientés de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithes) [42,43].

II.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [44]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [45, 46, 47, 48]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption. Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

Tableau II.1: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [37, 49, 50].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Temps de processus	Relativement basse	Plus élevé
Liaison entre liquide et le solide	Physique, type Van der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possibles	Adsorption en monocouche
Energie	Faible	Plus élevé
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

II.4. Mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert de matière d'une phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant ce processus s'opère en trois (03) étapes :

La figure II.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [51].

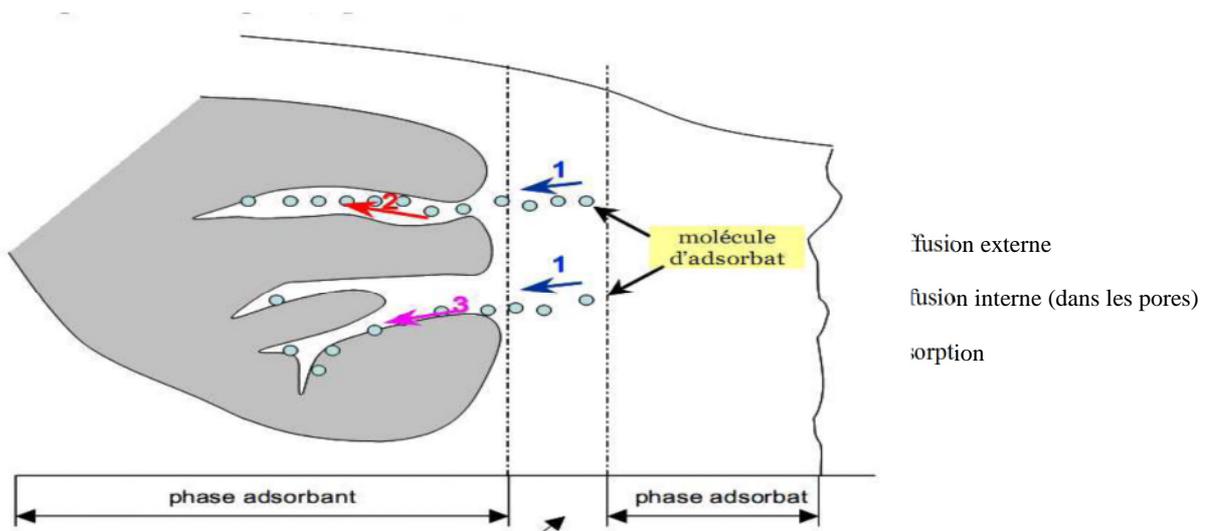


Figure II.1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [51]

- 1. Transfert de masse externe :** correspond au transfert du soluté par diffusion à travers le film fluide autour du grain au sein de la solution à la surface externe des grains.
- 2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) :** qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3. Diffusion de surface :** correspond aux sauts des molécules déjà adsorbées le long de la surface du pore [51].

II.5. Facteurs influents sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption est un processus qui dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels on cite :

II.5.1. Paramètres liés à l'adsorbant [52]

- La surface spécifique.
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface.
- La distribution de la taille des pores.

II.5.2. Paramètres liés à la nature de l'adsorbât [53]

- La taille moléculaire.
- La polarité.
- La solubilité.
- La masse moléculaire.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

II.5.3. Paramètres liés aux conditions opératoires [54]

Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres opératoires du procédé à savoir:

- Le temps de contact entre l'adsorbât et l'adsorbant.
- Le pH du milieu.
- La force ionique.
- La température.
- Les concentrations de l'adsorbant et l'adsorbât.
- La vitesse de l'agitation.

- La présence d'espèce compétitive pour les mêmes sites d'adsorption.

II.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [55].

On peut classer les isothermes d'adsorption selon deux catégories, les plus connus sont :

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

II.6.1.1. Classification selon Giles et coll

On 1974, Giles et coll ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse [56]. Quatre classes principales appelées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure II.2 présente cette classification.

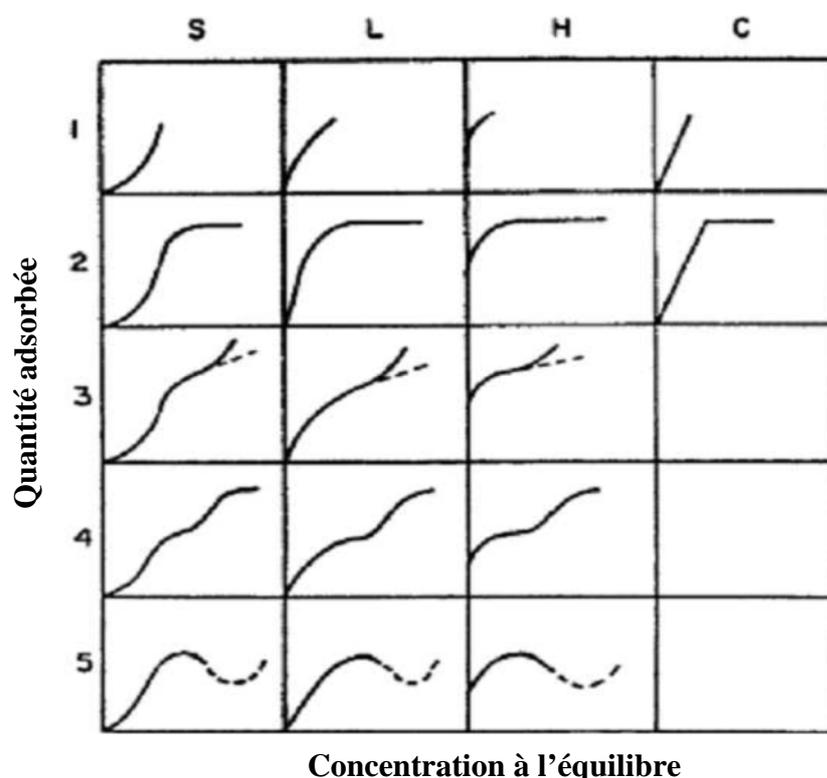


Figure II.2: Classification des isothermes par Giles et coll [57]

II.6.1.1.1. L'isotherme convexe 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 [58,59].

II.6.1.1.2. L'isotherme convexe de type L

Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes dans le cas de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté et devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [60].

II.6.1.1.3. L'isotherme convexe de type H

Les courbes de type H sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions [57].

II.6.1.1.4. L'isotherme convexe de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [55].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier

peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouche. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption. Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue [60].

II.6.1.2. Classification selon l'I.U.P.A.C

La figure II.3 rassemble les six types d'allure prédominants référencés par l'I.U.P.A.C (International Union of pure and Applied Chemistry) [61].

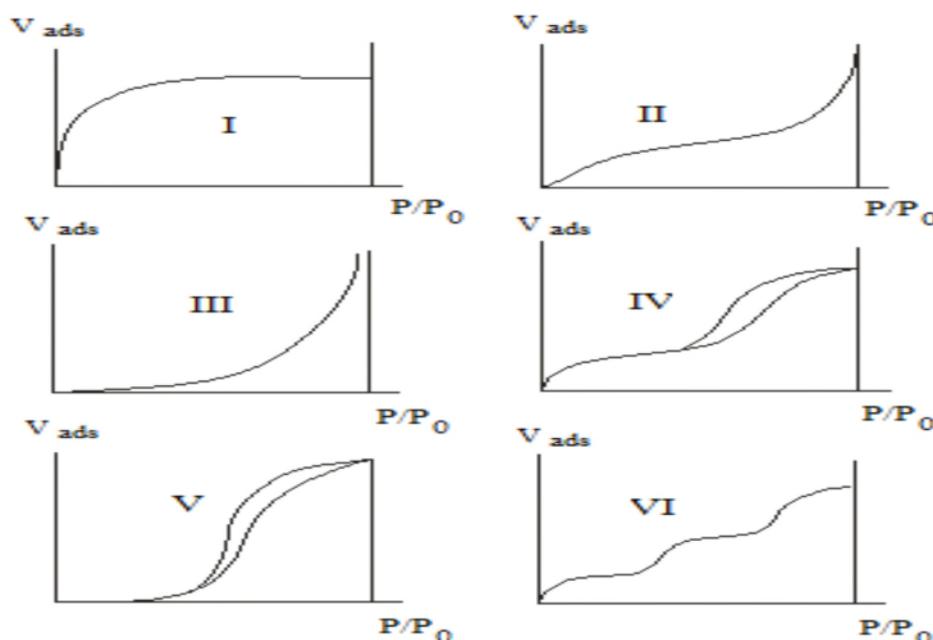


Figure II.3 : Tracés des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [Farid 3]

Ce type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant [62].

II.6.1.2.1. Isothermes de type I

Ils représentent la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou microporeux de diamètre des pores inférieur à 25 Å environ. Puisque ce diamètre est du même ordre de grandeur que les dimensions des molécules de gaz, les pores se remplissent préférentiellement aux faibles pressions.

Les isothermes des autres types impliquent la formation de couches polymoléculaires. Notons que l'adsorption de la première couche peut-être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement [64].

II.6.1.2.2. Isothermes de type II

Dans ce type d'adsorption très fréquemment rencontrée, les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ces isothermes sont obtenus pour les solides peu poreux ou pour ceux dont les pores sont d'un diamètre relativement grand ($> 200\text{\AA}$ environ) [64].

II.6.1.2.3. Isothermes de type III

Assez rare, ces isothermes indiquent la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses [64].

Généralement les isothermes I, II et III sont réversibles, la désorption suit la même courbe que l'adsorption.

II.6.1.2.4. Isothermes de type IV

Dans ce cas, à pression élevée, l'adsorption se produit sur des solides ayant des diamètres de pores compris entre 15 et 1000 \AA , on enregistre alors la formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores [64].

II.6.1.2.5. Isothermes de type V

Reflètent une plus forte interaction entre les molécules d'adsorbât qu'entre celles de l'adsorbât et de l'adsorbant.

L'existence d'une hystérésis au cours de la désorption met en évidence la présence de micropores avec formation de multicouches des les faibles concentrations, dans lesquels la valeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [63].

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: 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'I.U.P.A.C sont représentées sur la figure II.4 [65].

✓ **L'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.

✓ **L'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.

✓ **L'hystérésis H3**

Est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.

✓ **L'hystérésis H4**

Est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des pores en fente. Elle est généralement rencontré dans les isothermes de type I.

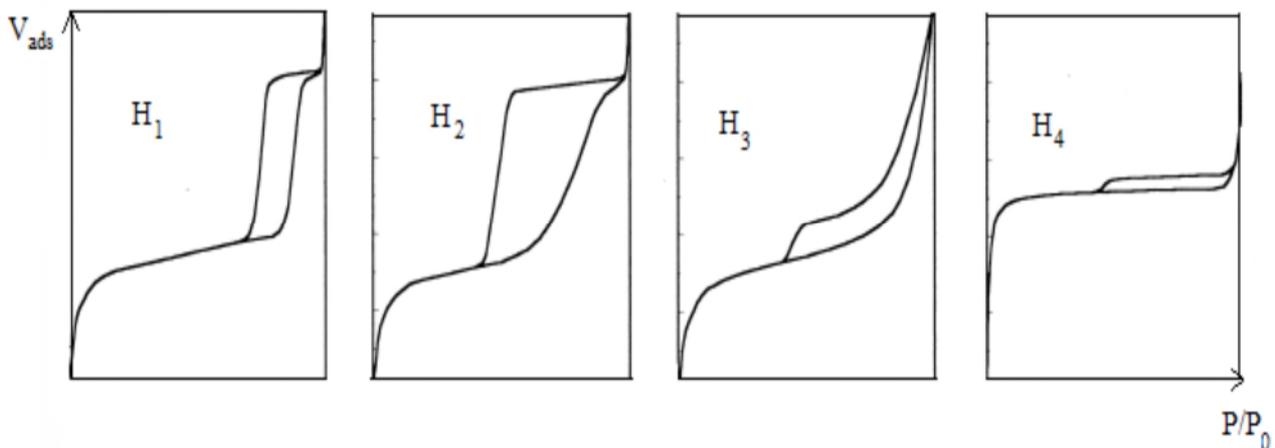


Figure II.4 : Classification selon l'I.U.P.A.C des quatre types d'hystérésis [65]

II.6.2. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématique et empirique dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations [67].

II.6.2.1. Isotherme de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918. Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur un certain nombre d'hypothèses [55].

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [57] :

- ✓ Seul une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- ✓ Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents.
- ✓ Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule.
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

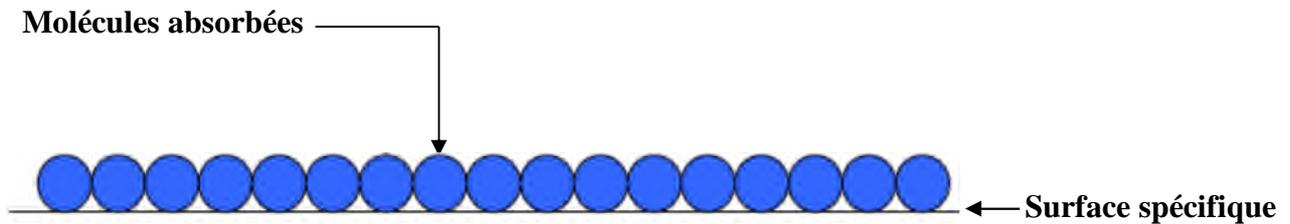


Figure II.5 : modèle d'une monocouche [1]

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation suivante :

$$q_e = q_{max} \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Où :

- q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- q_{max} : Quantité maximale adsorbées ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).
- b : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) ($\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$).

La transformée linéaire de ce modèle est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{C_e \cdot q_{max}}$$

En portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ on obtient une droite de pente $1/(q_{\max} \cdot b)$ et l'ordonnée à l'origine $1/q_{\max}$ cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_{\max} et b , (q_{\max} exprime la quantité de soluté fixée par unité de masse de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire, b : liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide) [57].

II.6.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906) [60].

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas d'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide [57]. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = K C_e^{1/n}$$

Où

- q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).
- K et n : Sont des constantes expérimentales associées à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système respectivement.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est sous la forme :

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

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

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

R.E Treybal rapporte que si :

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

II.6.2.3. Isotherme de B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller)

D'après la classification de Brunauer, seul l'isotherme de type I est relative à une adsorption monomoléculaire. Selon cette théorie, l'adsorption par polycouches se fait d'abord sous forme d'une couche monomoléculaire et ensuite polymoléculaire (Figure II.6). Cette polycouche (monocouche, bicouche, etc.), sera d'autant plus épaisse que l'affinité adsorbant-adsorbant est plus importante [64].

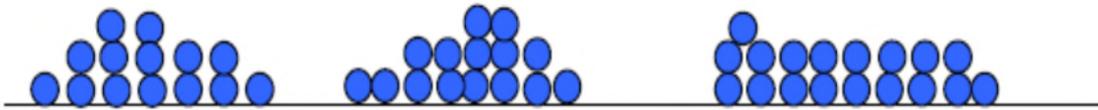


Figure II.6: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches [1]

En 1938, BET développèrent la théorie de Langmuir pour permettre son application dans le cas d'adsorption polymoléculaire. L'équation peut être écrite sous cette forme [64] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{\left[K \left(\frac{C}{S} \right) \right]}{\left[1 - \left(\frac{C}{S} \right) \right] \left[1 + (K - 1) \left(\frac{C}{S} \right) \right]}$$

Avec:

- q_e : La quantité adsorbée par gramme de solide (mg/g).
- q_m : La quantité maximale adsorbée par gramme de solide sous forme de monocouche (mg/g).
- C : La concentration de la solution à l'équilibre (mg/l).

- S : La solubilité du soluté (mg/l).
- K : Constante caractéristique du soluté et du solide.

II.6.2.4. Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich, etc. Mais la plupart de ses modèles sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate [60].

II.7. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de la vitesse de transfert (résistance externe et interne opposée au transfert) et aussi de la vitesse de la réaction d'adsorption.

La modélisation de la cinétique d'adsorption nous permet de savoir l'étape limitante. On parle ainsi de modèles basés sur la réaction et de modèles basés sur la diffusion [57].

II.7.1. Modèles basés sur la réaction

II.7.1.1. Modèle de la cinétique du premier ordre (modèle Lagergren)

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif [68].

L'équation différentielle de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1er ordre est :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

- k_1 : La constante de vitesse de premier ordre.
- q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.
- q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de cette équation entre 0 et t donne :

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

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du premier ordre (K_1) [60].

La valeur de q_t en (mg/g) à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

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

Où :

- 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).

II.7.1.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [60] :

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

Où :

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t conduit à :

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

Ou encore :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

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

II.7.2. Modèles basés sur la diffusion

II.7.2.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [69] :

$$\text{Ln } \frac{C_t}{C_e} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t$$

Avec :

- K_f : Coefficient de diffusion externe ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$).
- A/V : Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbat et le volume total de la solution (cm^{-1}).

II.7.2.2. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption.

La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [60]:

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

Où :

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

II.8. Etude thermodynamique

Afin de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre qui nous renseignent respectivement sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS°), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH°) et la spontanéité du processus (ΔG°).

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

Il est donné par la relation suivante [70]:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Avec :

- q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V$$

- C_e : Concentration du soluté dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).
- V : volume de la solution (l).

Donc :

$$K_d = \frac{C_i - C_e}{C_e} \frac{V}{m}$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et à pression constantes est défini en fonction des variations d'enthalpie (ΔH) et d'entropie (ΔS) comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T. \ln K_d$$

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

$$\Delta G^\circ = - R.T. \ln K_d$$

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T. \Delta S^\circ$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R.T}$$

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

La droite qui s'obtient en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de connaître la valeur de l'entropie standard (ΔS°) qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de

surface du solide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard (ΔH°) du processus qui nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption.

La valeur de (ΔG°) nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [70].

II.9. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Ceci est suivi par les modèles cinétiques d'adsorption et l'étude thermodynamique.

Chapitre III

*Généralités
sur les minerais de phosphate
(phosphate de Djebel Onk)*

III.1. Introduction

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

Le phosphate rentre dans la composition du noyau des cellules de tout organisme vivant et trouve d'importantes utilisations en agriculture [71].

III.2. 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 au besoin 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 phosphore. 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.

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'établir 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 [72].

III.3. Origine des gisements de phosphates

Les gisements du phosphate se répartissent en deux groupes principaux suivant leur origine géologique ignée ou sédimentaire [71].

III.3.1. Les gisements de phosphates d'origine ignée

Les gisements d'origine ignée sont les moins nombreux actuellement, ils fournissent 12 % de la production mondiale de phosphate. Ces gisements contiennent jusqu'à 35 % et 37 de phosphore exprimé en P_2O_5 [73]. On les rencontre dans des terrains très anciens où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans ce genre de gisement, le phosphate est sous forme d'apatite bien cristallisée.

Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelques difficultés. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du superphosphate (20 % en P_2O_5) soluble dans l'eau, leur inconvénient, c'est qu'ils exigent des précautions et des traitements en cours de fabrications et de mûrissement que les phosphates sédimentaires habituels ne réclament pas [74].

III.3.2. Les gisements de phosphates d'origine sédimentaire

Ils fournissent plus de 85 % de la production mondiale, Ils sont très répandus et se rencontrent dans des étages géologiques très variés, mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables. La situation géographique des gisements, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand limitent leur exploitation [73].

La formation de ces gisements résulte de la précipitation de phosphates au fond des mers peu profondes [75].

III.4. Conditions géologiques de la formation des gisements phosphatés

Les gisements phosphatés se forment aux cours de processus de différenciations des masses minérales dans un tourbillon des cycles sédimentaires, magmatiques et métamorphiques de formation des roches et des structures géologiques.

Divers hypothèses ont été émises pour expliquer la formation des gisements de phosphate. Les innombrables débris d'animaux marins qui sont présents dans les phosphates ont longtemps fait croire que les dépôts étaient constitués par la lente accumulation des squelettes et d'ossements dans les fonds d'eau calme. Puis la dimension de certains gisements

a orienté cette hypothèse vers la superposition des cadavres de poissons à la suite d'hécatombes consécutives de brusques changements des conditions de milieu (température, salinité, etc.).

Aujourd'hui, la formation des gisements de phosphates se fonde sur une hypothèse chimique et biologique où le plancton joue le rôle d'accumulateur de phosphore dans les niveaux superficiels des sédiments riches en matière organique, des faciès de calcaires ou éventuellement de la silice leur sont associés [76,77].

III.5. Principales caractéristiques des phosphates naturels

Les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition des différents constituants à travers les gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine [60].

III.5.1. Caractéristiques pétrographiques

Les phosphates sédimentaires présentent des aspects très variés qui les rendent souvent difficiles à reconnaître macroscopiquement. Ils peuvent être formés des grains de différentes tailles, de nodules, de coprolithes, de débris d'os, de dents ou de fossiles divers plus ou moins complètement épigénisés en phosphates. Cette variété de caractéristiques pétrographiques conduit à une nomenclature spécifique telle qu'elle est décrite ci-dessous [78].

III.5.1.1. Les phosphorites

Roches sédimentaires composées en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de calcium, d'aluminium et de fer.

III.5.1.2. Les phosphatites

Roches sédimentaires composées en majorité de minéraux de la série de l'apatite. Dans une phosphorite ou phosphatite, la phase non phosphatée est appelée traditionnellement « endogangue » lorsqu'elle est située à l'intérieur des grains, nodules ou éléments figurés phosphatés, et « exogangue » lorsqu'elle est à l'extérieur.

D'une façon générale, le nom de la roche dépend de la présence des éléments figurés phosphatés (grains de diamètre supérieur à 10 microns) et de leur taille dès qu'ils représentent au moins 10% de cette roche. Les nomenclatures proposées par Smani, 1973 et Slansky, 1986 permettent de distinguer deux types de phosphatites :

➤ **Phosphatite contenant moins de 10% d'éléments figurés phosphatés**

La granulométrie de la fraction phosphatée est essentiellement inférieure à 10 microns. Le nom choisi pour cette roche formée de micro éléments est: microspatite. La microspatite peut être argileuse, dolomitique, siliceuse, glauconieuse, calcaire, etc.

➤ **Phosphatite contenant plus de 10% d'éléments figurés phosphatés**

Ce cas est de loin le plus fréquent. Le nom de la roche dépend alors d'abord de la taille des grains (ou éléments figurés) les plus nombreux. On associe un préfixe qui traduit la présence des éléments figurés (taille des grains) et qui indique leur taille dominante.

- ✓ Si la taille de ces grains est inférieure à 63 microns, c'est une phosphalutite ;
- ✓ Si elle est comprise entre 63 microns et 2 mm, c'est une phospharénite ;
- ✓ Si elle est supérieure à 2 mm, c'est une phospharudite.

III.5.2. Caractéristiques minéralogiques

Les phosphate naturel sont des minéraux formés par l'association d'ions métallique avec l'ion phosphate (PO_4)³⁻. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogique.

Le terme général de phosphate naturel recouvre un ensemble de minéraux complexes, d'origine diverse.

Un lien a été établi entre la minéralogie des constituants phosphatés des roches et les minerais sédimentaires. Partant de la composition brute des minerais et des espèces minérales qu'ils contiennent. Mc clellan (1978) classe les roches phosphatées en trois familles : les phosphates de calcium comme les minéraux apatitiques et les phosphates alumino-calcitique ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ou des phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrendite. D'autres minéraux secondaires de certains gisements de phosphate des terres rares et d'uranium. Toutefois, les minéraux phosphatés abondamment répandus appartiennent à la famille des apatites [79].

III.5.2.1. Les apatites

Les apatites sont présentes en abondance dans le milieu naturel et sont exploitées principalement en tant que source de phosphate pour l'industrie des engrais. On les retrouve généralement associées aux granites ou bien dans le fonctionnement sédimentaire argileux [80].

L'apatite est le phosphate le plus abondant sur terre, c'est également le constituant principal des dents et des os [81].

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ [34], où Me^{2+} représente un cation divalent généralement (Ca^{2+} ou encore Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ...), XO_4^{3-} un groupement anionique trivalent comme (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...) et Y^- un anion monovalent, le plus souvent (OH^- , Cl^- , F^-) [80].

L'apatite de référence est la fluorapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ dans laquelle le fluor (F^-) peut être remplacé par l'ion chlorure ou l'ion hydroxyle pour donner respectivement la chloroapatite et l'hydroxyapatite [81].

L'hydroxyapatite est un matériau idéal pour des endiguements à long terme à cause de sa capacité d'adsorption pour les métaux lourds, faible solubilité dans l'eau, grande stabilité sous les conditions réductrice et oxydante, disponibilité et à prix modique [82].

Les propriétés de dissolution de ces phosphates de calcium dépendent de leurs caractéristiques physico-chimiques, en particulier le rapport molaire Ca/P, de la structure cristallographique et de la surface spécifique. Ainsi, en fonction du rapport molaire Ca/P, nous pouvons définir plusieurs familles d'ortho-phosphate de calcium. Voir le tableau III.1.

Tableau III.1 : Principaux phosphates de calcium [83]

Symbole	Phosphate de calcium	Formule chimique	Ca/P
MPCA	Phosphate monocalcique anhydre	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,50
MPCM	Phosphate monocalcique hydraté	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,50
DCPA	Phosphate dicalcique anhydre	$CaHPO_4$	1,00
OCPD	Phosphate dicalcique dihydraté	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1,00
	Phosphate de calcium α , β ou γ	$Ca_2P_2O_7$	1,00
OCPt	Phosphate octocalcique triclinique	$Ca_8(PO_4)_4 \cdot (HPO_4)_2 \cdot 5H_2O$	1,33
OCPa	Phosphate octocalcique apatitique	$Ca_8(PO_4)_{3,5} \cdot (HPO_4)_{2,5} \cdot (OH)_{0,5}$	1,33
OCPam	Phosphate octocalcique amorphe	$Ca_8(PO_4)_4 \cdot (HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	1,33
CP (α ou β)	Phosphate tétracalcique α ou β	$Ca_3(PO_4)_2$	1,50
TCPA	Phosphate tétracalcique apatitique	$Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)(OH)$	1,50
ACP	Phosphate tétracalcique amorphe	$Ca_9(PO_4)_6(OH)_2 \cdot (OH)_2$	1,50
HAP	Hydroxyapatite phosphocalcique	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67
TTCP	Phosphate tétracalcique	$Ca_4(PO_4)_2O$	2,00

Le réseau des apatites permet encore de nombreuses autres substitutions généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le calcium est substitué par Mn, Sr, Mg, les terres rares, Na, K, H_2O , H_3O^+ , Cu, Sn, Pb, U, etc. L'ion PO_4^{3-} peut aussi être substituable par SO_4^{2-} ,

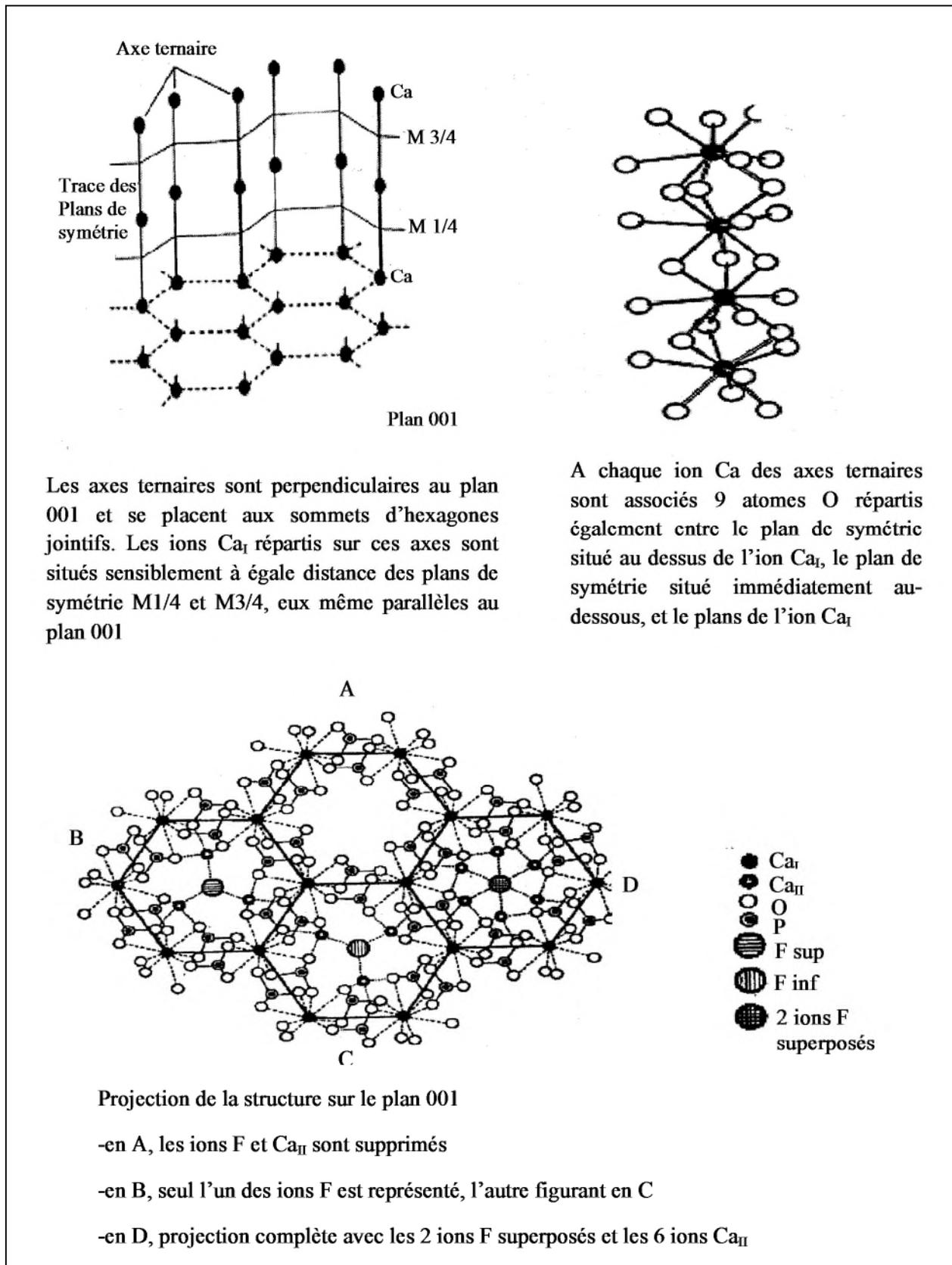


Figure III.1 : Structure de l'apatite [57]

III.5.2.2. Les minéraux de gangue

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (éxogangue), 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 réponsus sont [55]:

- Les carbonates sous deux formes principales : la calcite CaCO_3 et la dolomite $\text{Ca, Mg (CO}_3)_2$.
- 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 $\text{CaSO}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$ et l'anhydrite CaSO_4 .
- Le fer sous forme oxyde (Fe_2O_3) ou hydroxyde.
- Les matières carbonées généralement en faible abondance 0.1 % à 0.6 % résultant de la transformation des restes d'organismes vivant et de débris organiques divers enfuis au moment de la sédimentation phosphatée. Il s'agit des bitumes, d'acides humiques, fulviques, aminé, etc.

III.5.3. Caractéristiques morphologiques

Les fractions évoquées ci-dessous sont les plus fréquentes dans les exogangues des phosphatites qui peuvent éventuellement contenir encore, en plus ou moins grande quantité, du fer sous forme de sulfures, de carbonates ou d'oxydes, du gypse et parfois de la barytine.

En absence d'oxydation secondaire trop forte, l'exogangue est souvent riche en matière organique, surtout lorsqu'elle est argileuse [78].

III.5.3.1. L'endogangue

L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés. Les minéraux les plus fréquents sont :

➤ **Le quartz**

Peut être fréquent dans l'endogangue des pellets phosphatés. Un pellet peut contenir plusieurs grains de quartz mais le plus souvent, il n'en contient qu'un seul autour du quel l'apatite est répartie en une ou plusieurs couches.

➤ **La matière organique**

C'est une endogangue constante des pellets qui n'ont pas subi une oxydation secondaire trop vive. Elle est répartie de manière quelconque, au centre, à la périphérie ou en couches concentriques.

III.5.3.2. L'exogangue

Présente dans la nomenclature des phosphatites une importance comparable à celle de la taille des grains phosphatés. Elle est caractérisée par sa composition minérale, la taille de ses grains ou cristaux et son abondance relative dans la roche.

III.5.4. Nature et composition des phosphates naturels

Le phosphate acquis son caractère physique de tendreté et de dureté par son alliage aux divers constituants tels que : l'argile, le sable, le quartz ou le calcaire.

Il se trouve sous différentes formes de gisements, parmi celles-ci on trouve :

III.5.4.1. Phosphates macro-cristallins

Dans les roches ignées les cristaux sont visibles à l'œil nu, ce sont ces cristaux qui sont souvent appelés apatites.

III.5.4.2. Phosphates microcristallins

Dans quelques gisements sédimentaires l'examen microscopique permet de déceler des cristaux compris entre 20 et 100 μm .

III.5.4.3. Phosphates cryptocristallins

Les cristaux ne sont pas visibles à l'œil nu ou avec un microscope ordinaire dans la plupart des gisements sédimentaires. Pour pouvoir les détecter on doit faire appel à un microscope électronique.

III.5.5. Chimie des phosphates

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en P_2O_5 c'est-à-dire en anhydride phosphorique, mais cette teneur peut aussi être exprimé en phosphate tricalcique $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ dont TPL (Tri basic phosphate of lime) ou BPL (Bône phosphate of lime). La conversion des deux est donnée par la relation suivante [87]:

$$1 \text{ TPL} = \text{BPL} = 2,185 \text{ P}_2\text{O}_5$$

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs [88,89], on mit en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites, les silices, etc.

Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques (P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc.) ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales [60].

- Les éléments majeurs sont associés aux principales phases minéralogiques en présence minéralogiques en présence (apatite, argile, carbonate, silice). Les pertes au feu sont liées principalement aux argiles et aux carbonates.
- Les éléments mineurs et traces sont associés aux seules phases argileuse et phosphatée.

- Une série d'éléments caractérisant les argiles sont : Ba, Cr, Cs, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sc, Sr, V, Zn et Zr (voir annexe I).

- Une série d'éléments caractérisant l'apatite : Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr (voir annexe I).

III.5.6. Propriétés physico-chimique des phosphates

Les phosphates de calcium et apatites présentent des propriétés très variables dépendant beaucoup de leur composition. Ils ont pour caractéristiques communes d'être tous des solides blancs (sauf s'ils sont dopés d'ions colorés), la plupart peu solubles et certains très insolubles. Ils sont stables thermiquement mais changent facilement de formule par substitution des éléments les constituant [90].

III.5.6.1. Décomposition thermique

Les apatites sont très stables thermiquement. La fluoroapatite fond à 1 644 °C, mais des décompositions peuvent apparaître à des températures inférieures sous certaines atmosphères. Ainsi, la fluoroapatite peut être transformée en hydroxyapatite par chauffage dans un courant de vapeur à 1 360 °C pendant 48 h. En chauffant de la fluoroapatite sous vide au-delà de 1 600 °C, il y a perte de CaF_2 ou POF_3 . La chloroapatite est un peu moins stable. Les apatites carbonatées perdent rapidement du CO_2 et beaucoup conduisent, par chauffage, à des pyrophosphates. Les mécanismes correspondant à ces transformations sont très compliqués et restent sujets à controverse [90].

III.5.6.2. La solubilité

Les valeurs des produits de solubilité trouvés dans la littérature scientifique (tableau III.2) varient sur de très grands domaines, et les controverses à ce sujet restent

également nombreuses. La raison principale est que les valeurs publiées se réfèrent à des produits souvent très difficiles à synthétiser. Bien que supposés purs, ils sont contaminés par des ions de divers éléments qui, même en faible concentration, modifient profondément la stabilité du cristal en créant des contraintes non négligeables dans la structure [90].

Tableau III.2 : Diverses valeurs de produits de solubilité de quelques phosphates de calcium à 25 °C [91]

Solide	Composition chimique	Produit de solubilité
Brushite	$\text{Ca}(\text{HPO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$	$2,59.10^{-7}$
Phosphate tricalcique	α ou β $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,83.10^{-30}$
Phosphate d'octacalcium	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	$2,10^{-49}$ à $1,01.10^{-94}$
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$2,34.10^{-59}$ à $6,62.10^{-126}$
Fluoroapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$3,16.10^{-60}$ à $6,30.10^{-137}$

D'autre part, la solubilité peut varier fortement en fonction de la composition de la solution environnante. Enfin, les phénomènes de surface, qui sont très mal connus, ont une influence importante sur les mécanismes de dissolution. La solubilité d'un composé en milieu naturel (biologique ou géologique) n'est donc en aucun cas prédictible à partir de celle d'un cristal supposé idéal. L'incertitude sur la valeur de solubilité est particulièrement élevée dans le cas des apatites naturelles dont la composition, nous l'avons vu, dépend largement du vécu de l'apatite et varie dans une large gamme. Il n'en reste pas moins que les solubilités de ces composés sont extrêmement faible.

La solubilité des apatites présente de plus la particularité d'être rétrograde, c'est-à-dire qu'au-delà d'une certaine température (16 °C dans le cas de l'hydroxyapatite), elle diminue lorsque la température augmente (figure III.2).

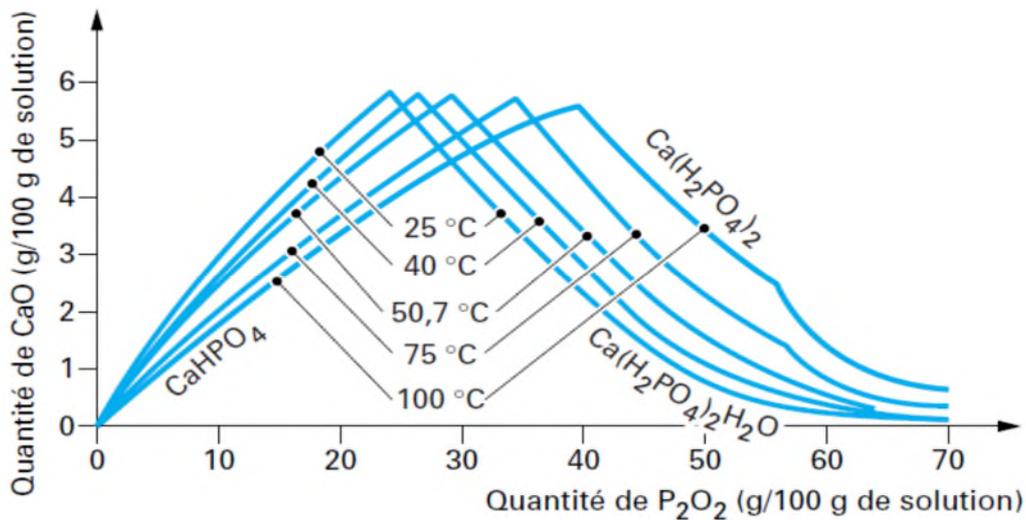
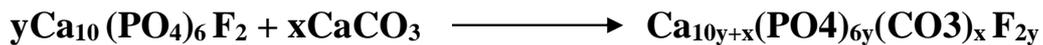


Figure III.2 : Isothermes de solubilité du système CaO-P₂O₅-H₂O pour différentes températures [91]

III.5.6.3. Réaction chimique

Elle est en général limitée et résulte principalement de la faible solubilité et des propriétés de substitution. Ainsi, les apatites carbonatées sont un peu plus réactives car plus solubles en milieu acide et de stabilité thermique moindre [90].

La présence de carbonates est aussi source de réactivité. Ainsi la fluoroapatite réagit par action du carbonate de calcium pour se transformer en une solution solide:



Avec : $y = (6-x)/6$

Dans ce cas, une partie des ions F⁻ occupent des positions adjacentes de celles des ions PO₄³⁻ et CO₃²⁻.

III.5.6.4. Biominéralisation

C'est un processus complexe impliquant de nombreuses interactions entre des ions minéraux, des cristaux et des molécules organiques. Il semble établi qu'une croissance cristalline d'hydroxyapatite a lieu par l'intermédiaire de phosphate d'octacalcium (Ca₈H₂(PO₄)₆) en milieu aqueux. Cette interprétation découle de simulations expérimentales de laboratoire en temps accéléré et de similitudes de structures entre le phosphate d'octacalcium et les apatites obtenues.

En effet, dès les premières étapes de la nucléation, les cristaux d'apatite formés ne sont pas de structure hexagonale mais se présentent sous forme de lamelles (morphologie découlant de celle du phosphate) [90].

III.5.6.5. Adsorption et propriétés de surface

Les solides ioniques au contact de solutions chimiques peuvent se charger en surface du fait d'une dissolution préférentielle, de l'adsorption d'ions ou par la formation de complexes entre les ions du réseau et les espèces en solution.

Dans le cas de l'hydroxyapatite, par exemple, il a été montré que la perte d'ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} se passe en trois étapes. Après un rapide échange avec la couche d'hydratation (1 à 2 min), des échanges moyennement lents (de l'ordre de 30 min) d'espèces ioniques ont lieu à la surface puis un processus très lent d'incorporation des ions dans le cristal se produit.

Les mécanismes d'adsorption de mélanges de protéines, peptides et acides organiques provenant de la salive sur l'hydroxyapatite ont aussi été étudiés mais ne sont pas encore maîtrisés [90].

III.5.6.6. Propriétés mécaniques

Les apatites ne présentent pas de propriétés mécaniques exceptionnelles. Elles sont fragiles (dureté égale à 5), se clivent imparfaitement mais toujours dans une direction basale. Elles se cassent de façon inégale et donnent des fractures conchoïdales [90]. Ce sont les raisons pour lesquelles elles ne peuvent pas être largement utilisées en bijouterie. Elles ont une densité de 3.16 à 3.22, valeurs plutôt faibles pour le monde minéral [90].

III.6. Domaines d'utilisation

Les applications actuelles du phosphore et de ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels. Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils présentent environ 80% de la consommation mondiale des phosphates [60].

- Dans les engrais, il apporte ses qualités fertilisantes particulières.
- Dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques de 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 est dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivé intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc.).
- Le pouvoir de dispersion des phosphate a conduit a leur utilisation dans de multiples industries séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés. Il y a des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc.
- En plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds et des colorants. Mouflih et al, ont prouvé la capacité d'adsorption des phosphates naturels et leur utilisation pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents.

III.7. Les gisement de phosphate dans le monde

Les gisements de phosphate minéraux sont abondants et assez bien répartis sue le globe terrestre, puisqu'on compte environ une trentaine de pays producteurs. Les quatre principaux producteurs (Etats-Unis, Chine, Maroc, Sahara Occidentale et Fédération de Russie) produisent environ 72 % du total mondial. Vingt autres pays produisent les 6 à 7 % restants [92]. La figure III.3 présente les principaux gisements de phosphate dans le monde.

- **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, la Suède, et la Norvège.
- **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).
- **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 réparties en nombreux petites gisements.

- **Les gisements d'Afrique**

- ✓ **L'Afrique du sud:** Principalement le dépôt phosphaté de la baie de Saldanha.
- ✓ **Le Sénégal:** Avec le gisement de Taïga 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 en P_2O_5 (25 à 27%) que ceux de Maroc; par contre leur solubilité critique est meilleur, d'où une utilisation directe en agriculture [60].
- ✓ **Le Maroc:** détient 75% des réserves mondiales de phosphates. Les gisements marocains se distinguent par des teneurs en phosphore élevées et par de faibles taux d'impuretés. Les réserves d'oulad Abdoun (phosphates de Khouribga) sont estimées à 37,37% milliards de mètres cubes, et celle de Gantour (phosphates de Youssoufia) sont de l'ordre de 30,75 milliards de mètres cubes [93].



Figure III.3 : Réserves et ressources mondiales de phosphates naturels [94]

- ✓ **L'Algérie:** les gisements de phosphates en Algérie sont exploités depuis la fin du 19^{ème} siècle. C'est la mine de M'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 par an, a conduit à son épuisement. A Djebel Onk, situé à environ 100 km de Tébessa près de la frontière Algéro-Tunisienne, la production annuelle est estimée à 900 mille tonnes par an. Il présente une capacité de réserves d'environ un demi-milliard de tonnes titrant 53 à 61 % en phosphate tricalcique (TPL) [60]. Le phosphate de ce gisement fera l'objet de cette étude [60].

III.8. Les phosphate Algériens (Djebel Onk)

III.8.1. Aperçu géologique sur les phosphates de Djebel Onk

Les phosphates Algériens ont été découverts à Boughari par P. Thomas en 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 [75].

III.8.2. Situation géographique de Djebel Onk

La région de Djebel Onk est située au Sud Est de L'Algérie, à 100 km au sud de la Wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne (figure III.4). Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux de Constantine et le domaine saharien. Parmi les sept gisements soumis à l'exploitation actuelle : Djemi Djema Ouest, Djemi Djema Est et Kef Es Sennoun, trois en sont éloignés de 6 à 351 km: Djebel Onk nord, bled el Hedda, oued Betita [95].

- **Le gisement de Djemi Djema Ouest**

Carrière exploitant un niveau de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur sur 600 m de longueur : couche inférieure de 15 à 18 m d'épaisseur (25.50 à 26.60% P_2O_5 – 55.7 à 58.1% TPL), couche supérieure de 10 m d'épaisseur (22.58% P_2O_5 , 49.35% TPL).

- ✓ Réserves en phosphate du gisement : 83 millions de tonnes à 24.64% P_2O_5 (52 Mt prouvées et 31 Mt probables).

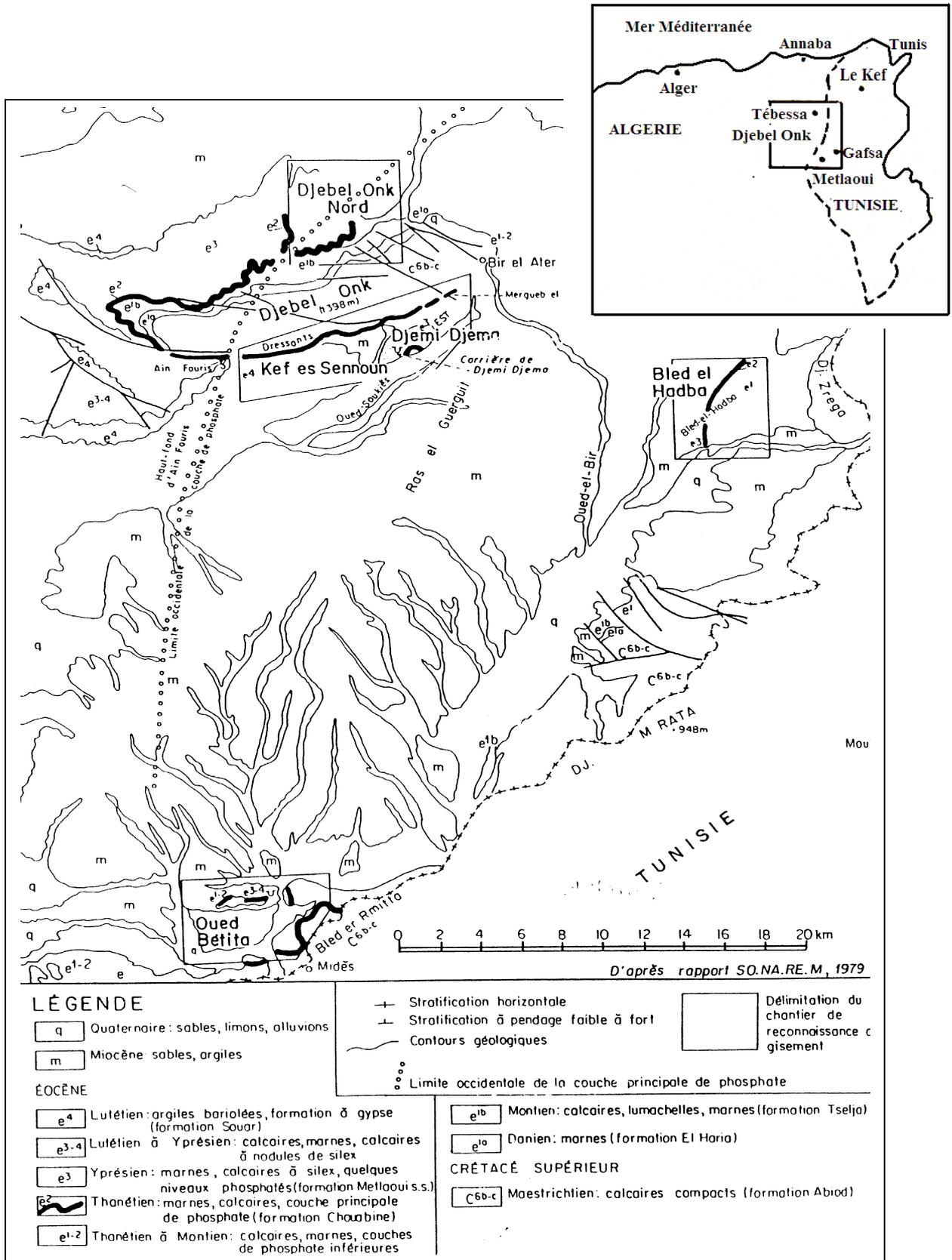


Figure III.4 : Situation géographique des gisements de Djebel Onk [75]

III.8.3. Origine et formation du phosphate de Djebel Onk

Au paléocène supérieur –Eocène inférieur, la région du Djebel Onk appartenait à la partie occidentale du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk. Ce bassin, ou sillon, occupé par une mer épicontinentale peu profonde, était situé entre l'île, ou dôme de Kasserine, au nord, le môle de la Djeffara au sud, et le haut d'Ain Fouris à l'ouest. L'île de Kasserine, formait une zone émergée bordée par trois petits bassins phosphatés périphériques renfermant d'énormes quantités de phosphate. Par cette mer venaient de l'atlantique des circulations d'eau riches en phosphore, issues des courants remontants, qui se dirigeaient vers la mer intérieure saharienne. Ce domaine phosphatogène, de la province méditerranéenne, était isolé paléographiquement du domaine phosphatogène atlantique représenté par les phosphates marocains.

Tout au tour de l'île de Kasserine, ces courants nutritifs ont provoqué une forte productivité organique et le pullulement d'organismes néritiques.

Dans le détail, la paléographie de la plate forme interne de Gafsa-Métlaoui-Onk est complexe, caractérisée par des sillons révélés par les rapides variations d'épaisseur de la série phosphatée, les condensations de série et les lacunes de sédimentation.

Cette sédimentation marneuse, pré séquence phosphatée principale, indique une fermeture progressive du domaine de sédimentation et une tendance régressive du régime marin. A la fin de la sédimentation phosphatée principale, une phase régressive se produit à nouveau, matérialisée par des remaniements de phosphate, puis, localement, par un horizon conglomératique à galets de dolomie, formé en milieu marin, sans indice d'émersion.

Les variations d'épaisseur, ainsi que l'homogénéité ou l'hétérogénéité (intercalaires stériles) de la couche de phosphate elle-même, traduisent cette paléographie diversifiée. Ainsi la couche de phosphate, calée entre les marnes noires du mur et les dolomies du toit, est la plus épaisse au niveau des gisements de Djemi Djema (30 m) et de kef es Sennoun (proche de 50 m) [75].

III.8.4 Caractéristiques pétrographique, minéralogiques et chimiques des minerais de Djebel Onk

III.8.4.1. Caractéristiques pétrographiques

D'après des études antérieures, les minerais du 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

classes des arénites (grains inférieures à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (proportions de grains supérieures 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, 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 [75]:

- 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).
- Par phosphatisation locale de la gangue carbonatée.
- Par précipitation directe d'apatite dans le réseau inter cristallin [71].

III.8.4.2. 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 [71].

III.8.4.3. Caractéristiques chimiques

La composition chimique des minerais de phosphates diffère d'un gisement à l'autre. Le gisement Djebel Onk-Djemi Djema est constitué de deux parties de compositions chimiques différentes, nettement différenciables dans la couche [75]:

- La partie inférieure riche en P_2O_5 , pauvre en MgO.
- Une supérieure riche en P_2O_5 avec des teneurs élevées en MgO [71].

III.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les origines des phosphates naturels, ses principales caractéristiques, ses domaines d'utilisation ainsi qu'un aperçu sur les phosphates Algériens (Djebel-Onk).

Chapitre IV

Matériels et méthodes expérimentales

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux envisagés pour étudier leur efficacité, à savoir le phosphate naturel (Kef Es Sennoun), les différentes fractions granulométriques du phosphate naturel ainsi qu'une poudre d'apatite synthétique.

La préparation mécanique a été réalisée au laboratoire de technologie des matériaux de génie des procédés (LTMGP) de l'université de Bejaia (Algérie). Elle consiste en une série d'opérations dont le concassage, le quartage et le tamisage.

Les expériences d'adsorption des ions Ni^{2+} par les trois matériaux seront aussi décrites.

IV.2 Matériels et Réactifs

IV.2.1. Matériels utilisés

- **Tamiseuse**

L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse vibrante de marque FETSCH équipée d'une série de tamis de norme AFNOR de différentes dimensions.

- **Concasseur à mâchoire**

L'opération de concassage est un traitement mécanique qui sert à réduire le diamètre des grains de la matière première à un diamètre inférieur, grâce à un concasseur à mâchoire de type Pulverisette de marque FRITSCH.

- **pH-mètre**

Le pH et la température des solutions métalliques ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211 muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la mesure de la température, le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide nitrique (HNO_3).

- **Balance**

Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SB32, de précision égale à $\pm 0,0001\text{g}$.

- **Plaque chauffante**

Le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés sur des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque VELP Scientifique, la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tr/min.

- **Étuve**

L'opération de séchage a été réalisée dans une étuve de marque MEMMERT.

IV.2.2. Produits chimiques

- Acide nitrique (HNO_3), de pureté 52-54 % et de masse molaire égale à 63,01 g/mol, de marque : R.P.NORMA PUR.
- Hydroxyde ammonium (NH_4OH), de pureté est de 30-33 % et de masse molaire égale à 35,05 g/mol, de marque : SIGMA-ALOAICH.

IV.2.3. Adsorbants

Les adsorbants utilisés au cours de cette étude sont :

- Le phosphate naturel (PN) provenant de la région de Kef Sennoun, situé à 2 Km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1 Km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi Djema Ouest du gisement de Djebel Onk (Algérie). Il se présente sous forme concassé 2 mm, de couleur beige.
- Les différentes fractions granulométriques du phosphate naturel (FG, FI, FF).
- L'apatite synthétisée (APS).

IV.2.4. Adsorbats

Nous nous sommes intéressées dans notre étude à l'adsorption de nickel en solution Ni^{2+} sous forme de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de marque RECTAPUR PROLABO, dont nous donnons dans le tableau IV.1 quelques caractéristiques physiques et chimiques.

Tableau IV.1: Quelques propriétés physiques et chimiques de ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)

Nom	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Aspect	Solide vert (hexahydrate)
Odeur	Inodore
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1455 $^{\circ}\text{C}$
Densité	8,90 à 20 $^{\circ}\text{C}$
Solubilité	Soluble dans l'éthylène glycol, l'éthanol, l'hydroxyde d'ammonium Insoluble dans l'ammoniaque et l'acide nitrique
Masse atomique (g/mol)	237,71
Indications de danger	Toxique Dangereux pour l'environnement Irritant

IV.3. Préparation et caractérisation des adsorbants

IV.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques

Le phosphate tout-venant issu du gisement de Kef Es Sennoun a subi un concassage (inférieur à 2 mm), puis un tamisage à l'aide d'une série de tamis de 125 et 500 μm , d'amplitude 40 pendant 20 min, pour séparer les différentes fractions granulométriques. Ainsi, trois fractions granulométriques sont obtenues :

- ✓ Fraction grossière (FG) de dimension $> 500 \mu\text{m}$.
- ✓ Fraction intermédiaire (FI) de dimension $[-500+125] \mu\text{m}$.
- ✓ Fraction fine (FF) de dimension $< 125 \mu\text{m}$.

Les rendements massiques calculés après tamisage sont représentés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate

Fractions granulométriques	Rendement massique (%)
FG	26.29
FI	58.17
FF	10.45

Le pourcentage massique a été calculé suivant la relation :

$$\% m_i = \frac{m_i}{m_t} \cdot 100\%$$

Avec :

- ✓ m_i : la masse de la fraction i .
- ✓ m_t : la masse totale des fractions.

D'après les résultats du tableau IV.1, le rendement massique va dans l'ordre suivant :
 $FI > FG > FF$.

IV.3.2. Procédure expérimentale de l'élaboration des apatites à partir de phosphate naturel beige (Kef Es Sennoun)

- **Le quartage**

Il est impératif de procéder à une opération d'homogénéisation qui consiste à bien mélanger la matière première afin d'avoir des échantillons représentatifs.

Le prélèvement de l'échantillon doit être obtenu par quartage qui est une opération indispensable, représentative et nécessaire. Pour analyser une grande quantité d'un minerai ou d'un matériau quelconque, il suffit de le mettre sous forme d'un cercle ou de galette et de le diviser en quatre parties égales. Deux parties opposées seront gardées comme témoin alors que les deux autres seront utilisées pour analyse.

Le procédé de quartage obéit à la loi de RICHARDS :

$$Q_i \geq K \cdot d^2$$

$$m < \frac{Q_i}{K \cdot d^2}$$

$$m = 2^n$$

Avec :

- ✓ Q_i : Masse quarté.
- ✓ d : Diamètre maximal du grain.
- ✓ K : Coefficient de répartition de la minéralisation.
- ✓ m : Masse voulue pour l'analyse.
- ✓ n : Le nombre de quartage.

- **Principe**

Le principe est basé sur la dissolution de phosphate naturel beige dans l'acide nitrique (HNO_3) pour libérer particulièrement les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} . Le solide est ensuite obtenu par précipitation des ions à l'aide d'une solution ammoniacale (NH_4OH).

- **Mode opératoire**

Une masse de 30 g de phosphate naturel beige (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 (HNO_3), le pH de la solution est maintenu à 2.

Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation magnétique continu avec une vitesse de 300 tr/min pendant une durée 1, 2 et 3 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 (NH_4OH à 30%). Le pH du mélange est ajusté à 10 pour éviter la formation d'un phosphate acide, le suivi du pH est réalisé à l'aide d'un pH mètre. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 heure pour se murir (maturation), pour les différentes durées d'agitation 1, 2 et 3 heures.

Après le temps de maturation, le précipité est filtré, lavé à l'eau distillée, séché dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures, puis pesée. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau IV.2.

On refait la même procédure, en fixant le temps d'agitation à un temps maximal (t_{max}) correspondant à un rendement maximal et en variant le temps de maturation (2 et 3 heures). Les résultats obtenus sont portés sur le tableau IV.3.

La préparation de l'apatite se déroule selon le diagramme schématique représenté sur la figure IV.1.

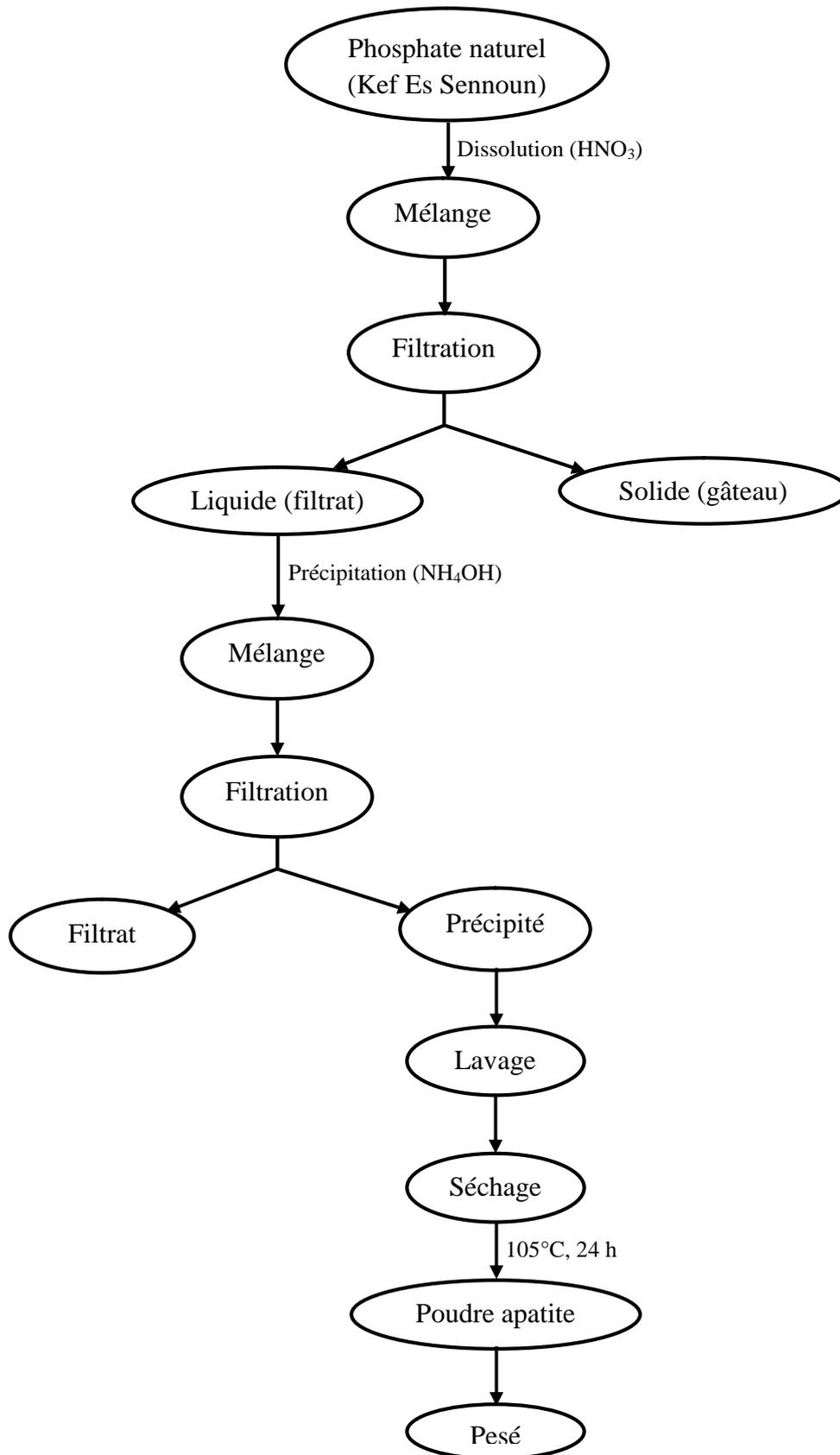


Figure IV.1 : Diagramme schématique pour la préparation une apatite à partir des minerais de phosphate naturel (Kef Es Sennoun)

Tableau IV.3 : Rendements massiques des poudres d'apatite synthétique (APS) obtenu à différent temps d'agitation et pour un temps de maturation fixé

Echantillon	Temps d'agitation (heures)	Rendement massique (%)
	$t_{(maturation)=1h}$	
APS ₁₁	1	15
APS ₂₁	2	15,6
APS ₃₁	3	23,43

Avec :

- ✓ APS₁₁ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(agitation)=1h}$ et $t_{(maturation)=1h}$.
- ✓ APS₂₁ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(agitation)=2h}$ et $t_{(maturation)=1h}$.
- ✓ APS₃₁ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(agitation)=3h}$ et $t_{(maturation)=1h}$.

Tableau IV.4 : Rendements massiques des poudres d'apatite synthétique (APS) obtenu à différent temps de maturation pour un temps d'agitation fixé

Echantillon	Temps de maturation (heures)	Rendement massique (%)
	$t_{(agitation)=t_{(max)=3h}}$	
APS ₃₂	2	15,1
APS ₃₃	3	18,2

Avec :

- ✓ APS₃₂ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(agitation)=3h}$ et $t_{(maturation)=2h}$.
- ✓ APS₃₃ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(agitation)=3h}$ et $t_{(maturation)=3h}$.

On utilise l'apatite synthétique à rendement massique le plus élevée dans les essais d'adsorption du nickel.

IV.3.3. Méthodes de caractérisation

Le phosphate naturel (brut), les échantillons préparés par séparation granulométrique ainsi que la poudre d'apatite synthétisée (HAS), sont caractérisés par plusieurs techniques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse structurale (BET).

IV.3.3.1. 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 IV.5 sont représentés les limites des spectres proche UV et visible [35].

Tableau VI.5 : Limites des spectres proche UV et visible [35]

	Début proche UV	Début visible	Fin visible
Longueur d'onde (nm)	200	400	800
Fréquence (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 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 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.2) [35].

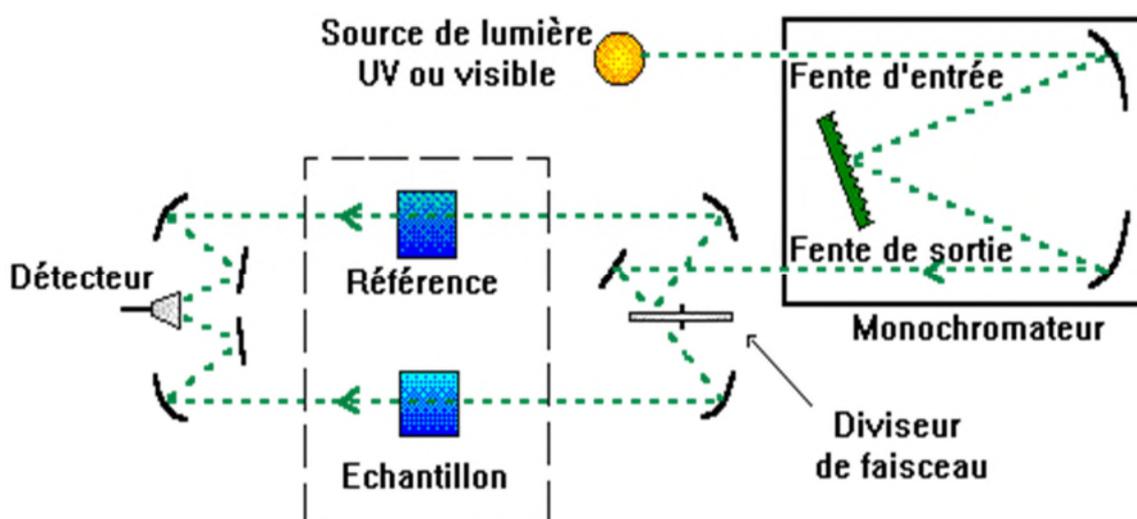


Figure IV.2 : Schéma d'un spectrophotomètre à simple faisceau [35]

- ✓ **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'absorption 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 [35].

- **Loi de Beer-Lambert** [35]

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=0}^n \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot C_i$$

Où:

- ✓ A : Absorbance ou densité optique.
- ✓ I_0 : Intensité du rayonnement incident (cd : Candela).
- ✓ I : Intensité du rayonnement transmis (cd).
- ✓ L : Epaisseur de la solution traversée (cm).
- ✓ C_i : Concentration de la solution (mol/l ou g/l).
- ✓ ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou $\text{l.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).
- ✓ λ : longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

- **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 [35].

IV.3.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'identification des phases minérales a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de marque X pert prof analytical type MPD/ système vertical θ/θ PDS 4 pass x accélérateur (detector) plate frome (Bracket) (sample-stage) [90].

IV.3.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La spectroscopie d'adsorption infrarouge à transformé 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 chimique dans le matériau.

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 (1g),

préparé après broyage- mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon représente 20% en masse [96].

IV.3.3.4. Caractérisation de texture poreuse par la théorie de B.E.T

Les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées à l'aide d'un appareil type NOVA 2000e Quantachrome, par la théorie de B.E.T, après chauffage à une température de 200 °C [90].

IV.4. Application des adsorbants dans l'adsorption du chlorure de nickel

IV.4.1. Paramètres étudiés

Nous nous sommes intéressés à l'influence des paramètres suivants sur la quantité de nickel absorbée par les différents échantillons :

- ✓ La concentration initiale de l'adsorbat.
- ✓ Le temps de contact.
- ✓ La masse de l'adsorbant.

IV.4.2. Préparation de la solution aqueuse de nickel (II)

La solution aqueuse mère de nickel est de concentration molaire de 1g/l. Elle est préparée en faisant dissoudre dans un litre d'eau distillée 4,0495 g de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$; $M=237.71 \text{ g/mol}$) à 99% massique de pureté.

Des solutions de concentrations plus faibles (2 mg/l et 10 mg/l) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée, dans le but de les utiliser pour les essais d'adsorption.

IV.4.3. Expériences d'adsorption des ions Ni^{2+}

- **Protocole expérimental**

Les essais d'adsorptions ont été réalisés dans un erlenmeyers, couvert d'un bouchon afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH. A chaque essai on introduit dans l'erlenmeyers une masse de phosphate de 20 à 200 milligrammes (à pas de 20) avec 100 ml de la solution de chlorure de nickel ($\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$) à une concentration donnée C_i (mg/l).

Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât

et l'adsorbant à température ambiante pendant 30 minutes. Le pH de la solution est maintenu à 7.

Nous avons travaillé sur deux solutions métalliques de nickel de concentrations (C_i) : 2 mg/l et 10 mg/l.

La concentration résiduelle est déterminée par dosage spectrophotométrique (UV-Visible). Au préalable, le spectrophotomètre est étalonné à l'aide de solution étalons (voir Annexe II).

Les expériences d'adsorption sont déroulées selon le diagramme suivant :

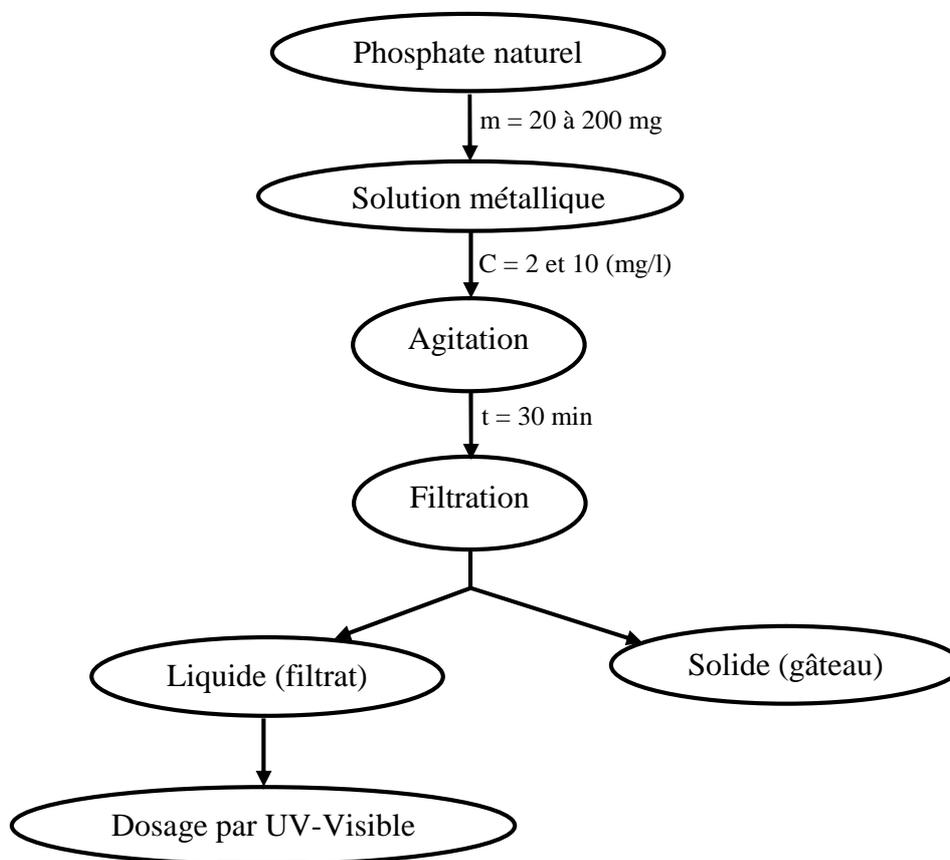


Figure IV.3 : Diagramme schématisant les essais d'adsorption

- **Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t)**

La quantité (q_t) en Ni^{2+} fixée à l'instant t sur l'adsorbant est donnée par la relation suivante [60]:

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V$$

Avec :

- ✓ q_t : Quantité de Ni^{2+} fixée à l'instant t par gramme d'adsorbant : (mg/g).
- ✓ C_i : Concentration initiale de la solution de Ni^{2+} à un pH donnée avant l'ajout de l'adsorbant (mg/l).
- ✓ C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'équilibre (mg/l).
- ✓ V : Volume de la solution (l).
- ✓ m : Masse de l'adsorbant séché (g).

- **Détermination du taux de Nickel éliminé (% élim)**

Le pourcentage d'élimination des ions Ni^{2+} est calculé en utilisant l'équation suivante [60]:

$$\% \text{ élim} = \frac{C_i - C_e}{C_i} \cdot 100$$

Avec :

- ✓ C_e : Concentration résiduelle du soluté (Nickel) à l'équilibre.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu préparer une apatite à partir des minerais de phosphate naturel de Kef Es Sennoun (Tébessa) par la méthode de dissolution/précipitation. Nous avons également exposé le protocole expérimental suivi pour les tests d'adsorption des ions Ni^{2+} sur les différents matériaux à savoir le phosphate naturel, les différentes fractions granulométriques et l'apatite synthétique.

Chapitre V

Résultats et interprétations

V.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'adsorption des ions Ni^{2+} sur différents matériaux (phosphate naturel beige, fractions granulométriques et une poudre d'apatite synthétique). Dans la première partie de ce chapitre, on a rassemblé les résultats des analyses minéralogiques des différents matériaux utilisés.

L'influence du temps de contact, de la quantité d'adsorbant et de la concentration initiale des ions Ni^{2+} sur le rendement d'adsorption a été étudiée pour chacun des matériaux.

Nous avons ensuite recherché parmi les représentations mathématiques des isothermes celles qui lissent le mieux les données d'équilibre obtenues dans les différents essais. En dernier, nous avons appliqué les modèles de la cinétique d'adsorption (1^{er} ordre, 2nd ordre, diffusion interne et externe) et nous avons présenté ceux qui sont adaptés pour la simulation de l'évolution temporelle de notre procédé.

V.2. Caractérisation des adsorbants

Le phosphate naturel beige (Kef Es Sennoun), les tranches granulométriques du minerai de phosphate brut ainsi que l'apatite synthétique, sont caractérisés par plusieurs techniques telles que : diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), l'analyse structurale (BET).

V.2.1. La composition chimique

La répartition des teneurs chimiques en éléments majeurs en fonction des tranches granulométriques du minerai de phosphate brut du gisement de Kef Es Sennoun et l'apatite synthétique est rapportée dans le tableau V.1 (voir annexe III):

Tableau V.1 : Résultats des analyses chimique des échantillons

Echantillons	% P_2O_5	% CaO	CaO/ P_2O_5
FF (< 125 μm)	25,47	57,69*	2,2650
FI (125-500 μm)	35,53	**	**
FG (> 500 μm)	29,85	59,86*	2,0053
APS	33,32	**	**

** Non évalué.

* [99].

V.2.2. Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

V.2.2.1. Composition minéralogique du phosphate brut (PB)

Les caractéristiques minéralogiques du minerai de phosphate brut broyé ont montré la présence des minéraux principaux recherchés et secondaire indiqués dans le tableau V.2.

Il ressort de résultats du minerai de phosphate brut la présence des éléments phosphatés et des éléments de la gangue (annexe IV).

Les résultats d’analyse minéralogique du phosphate brut sont présentés par le diffractogramme de la figure V.1.

Tableau V.2 : Composition minéralogique par DRX du minerai de phosphate brut

Nature		Minéraux
Principaux	Eléments phosphatés	Carbonate-Hydroxylapatite, Hydroxylapatite, Fluorapatite, Carbonate-Fluorapatite
	Eléments de la gangue	Dolomite
Secondaires	Eléments phosphatés	Apatite, Carbonate-Apatite, Chloroapatite, Chlorapatite
	Eléments de la gangue	Quartz, Calcite, Argile, Deerite

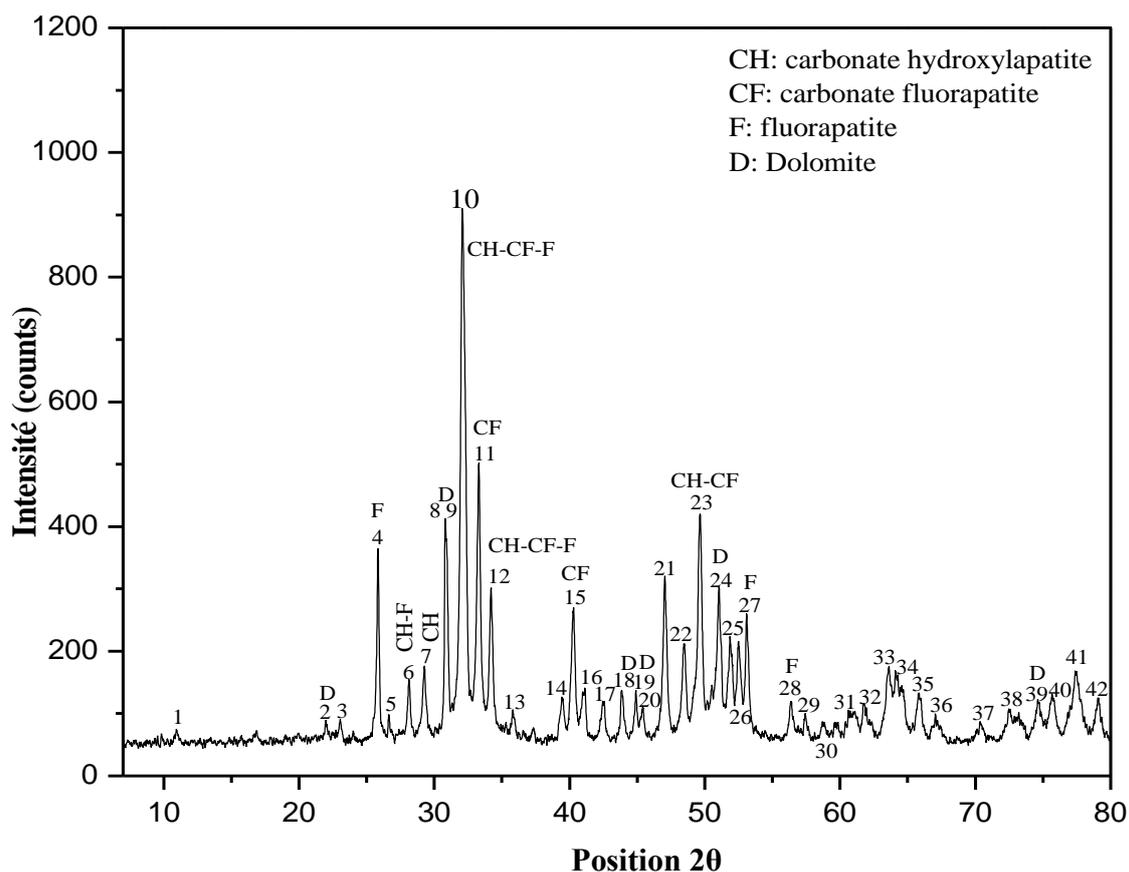


Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut

V.2.2.2. Composition minéralogique des fractions granulométriques

Pour mieux suivre l'évolution de ces minéraux par taille des grains on a effectué l'analyse sur les trois fractions étudiées (fine, intermédiaire et grossière). Les résultats sont présentés dans la figure V.2, V.3, V.4.

Dans les Diffractogramme des RX des figures V.2, V.3, V.4, on désigne par la lettre P les constituants phosphatés (carbonate hydroxylapatite, carbonate fluorapatite, fluorapatite) qui sont les éléments majeurs dans ce type de minerai.

La composition minéralogique des fractions granulométriques (fine, intermédiaire et grossière) a montré une nette différence entre la fine, l'intermédiaire, la grossière ainsi que dans le brut. En effet les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans les tranches fine, grossière et dans le brut que dans la tranche intermédiaire. En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans la fine (voir figure V.5).

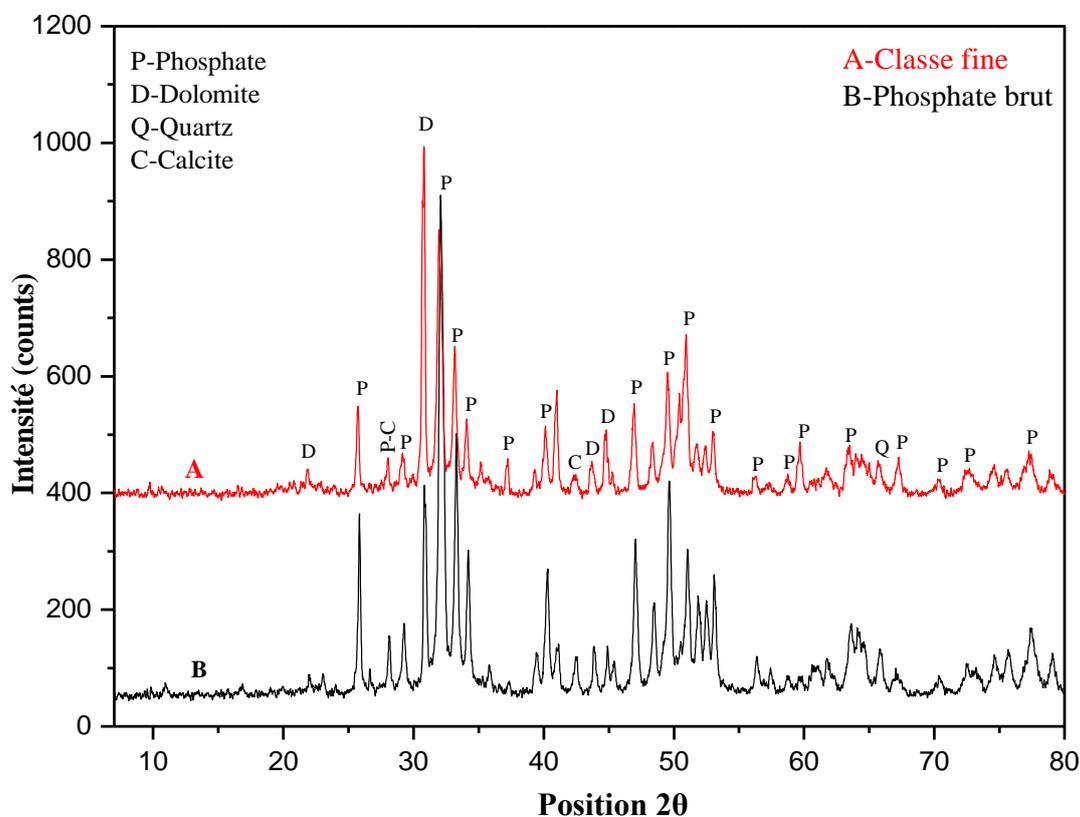


Figure V.2 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et la classe fine

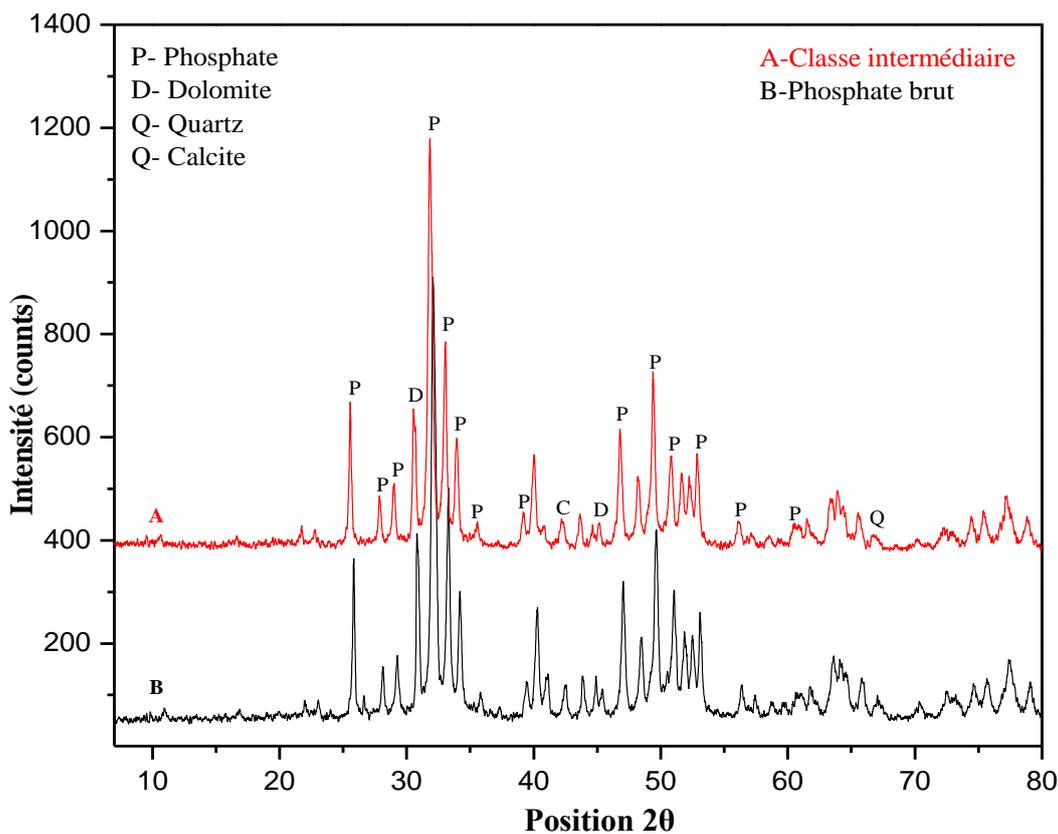


Figure V.3 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et la classe intermédiaire

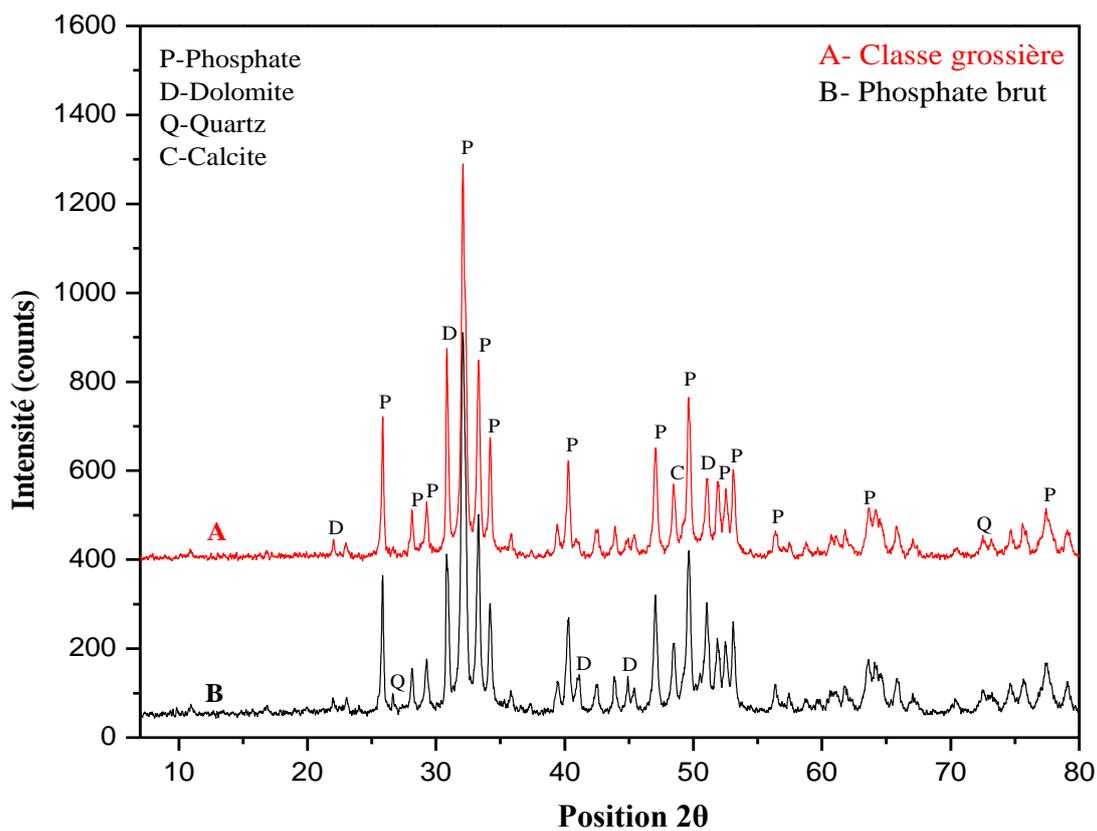


Figure V.4 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et la classe grossière

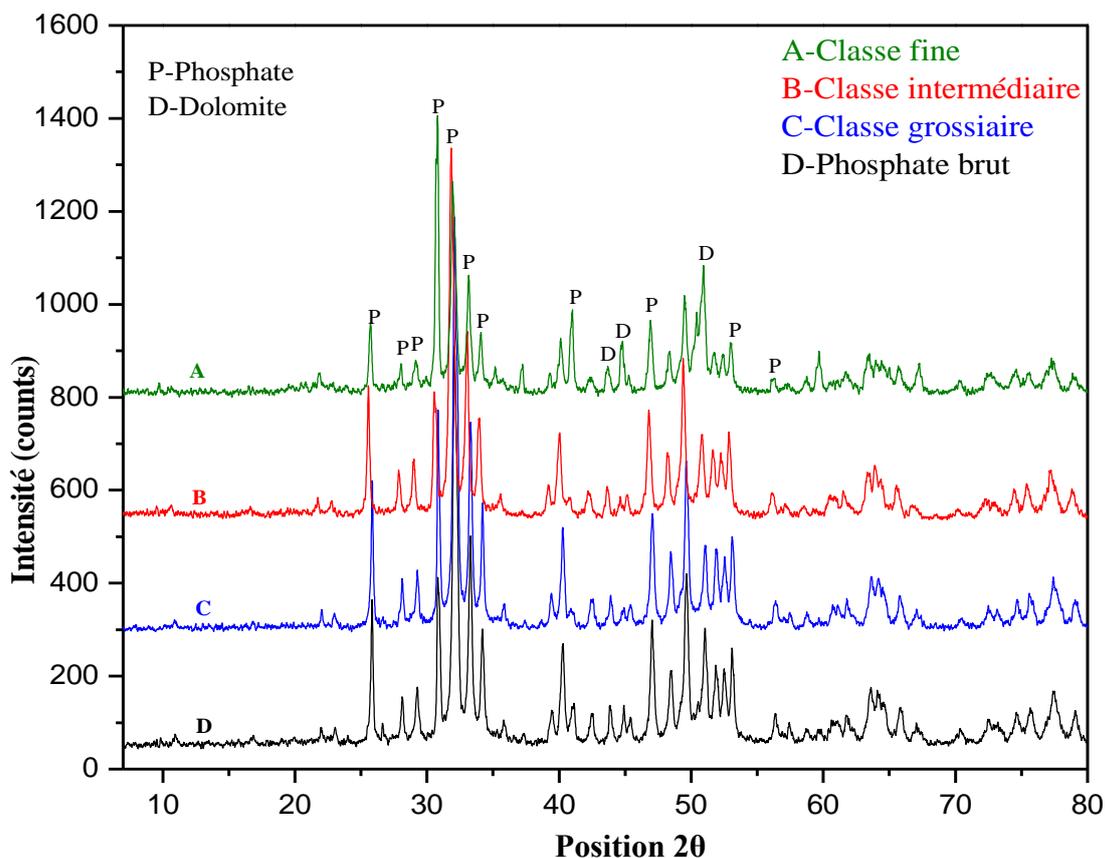


Figure V.5 : Diffractogramme des rayons X du phosphate brut et des différentes classes granulométriques

V.2.2.3. Composition minéralogique de l’apatite synthétique

L’analyse par diffraction des rayons X de la poudre préparées, nous a permet d’obtenir le diagramme de diffraction ci-dessous (figure V.6).

Les caractéristiques minéralogiques de l’apatite synthétique montre la présence des éléments phosphatés indiqués dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : L’élément caractéristique pour l’apatite synthétique

Référence	Nom	Formule chimique
000190272	Carbonate hydroxylapatite	$Ca_{10}(PO_4)_3(CO_3)_3(OH)_2$
000210141	Carbonate fluorapatite	$Ca_{10}(PO_4)_5CO_3F_{1,5}(OH)_{0,5}$
000240033	Hydroxlyapatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$

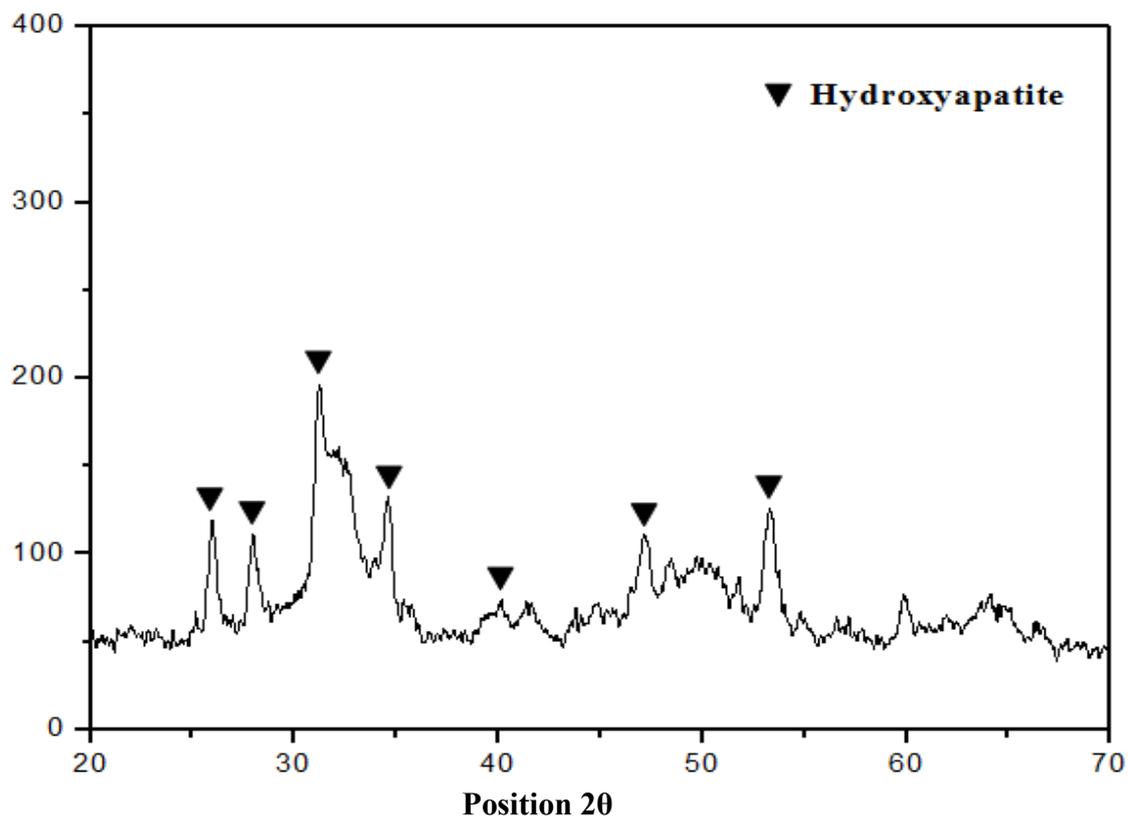


Figure V.6 : Diffractogramme des rayons X de l'apatite synthétique

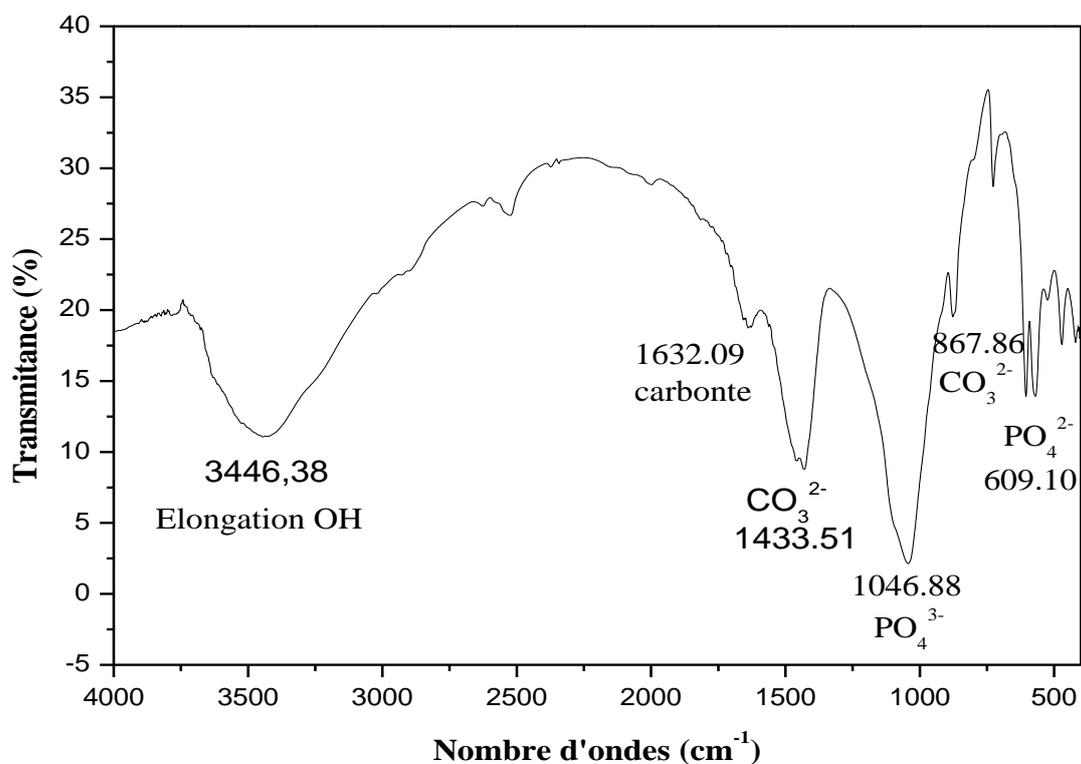
V.2.3. Analyse par Spectroscopie Infrarouge (IR)

Les analyse par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à laide d'un appareil de marque SCHIMADZU 8300, balayant le domaine de fréquence allant de 400 à 4000 cm^{-1} . La technique des pastilles KBr a été utilisée avec un rapport massique : 20 mg de l'échantillon dans 80 mg de KBr, les spectres IR obtenus sont rapportés dans les figures V.7, V.8, V.9, V.10, V.11.

L'identification et les positions des bandes observées par L'IR pour les différents échantillons étudiés sont rapportées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Position et identification des bandes observées par IR

Position en cm^{-1} et intensité des bandes	Identification des bandes
475.21 (faible) et 1046.88 (très forte)	Ions PO_4^{3-}
609.10 (forte)	Ions PO_4^{2-}
1433.21 (forte)	Carbonate (ions CO_3^{2-} apatitique)
3446.38 (forte)	Caractéristique du groupement OH
1632.09 (faible)	CO_3^{2-} Carbonate de la gangue
867.86 (faible)	CO_3^{2-}

**Figure V.7 :** Spectre infrarouge du phosphate brut

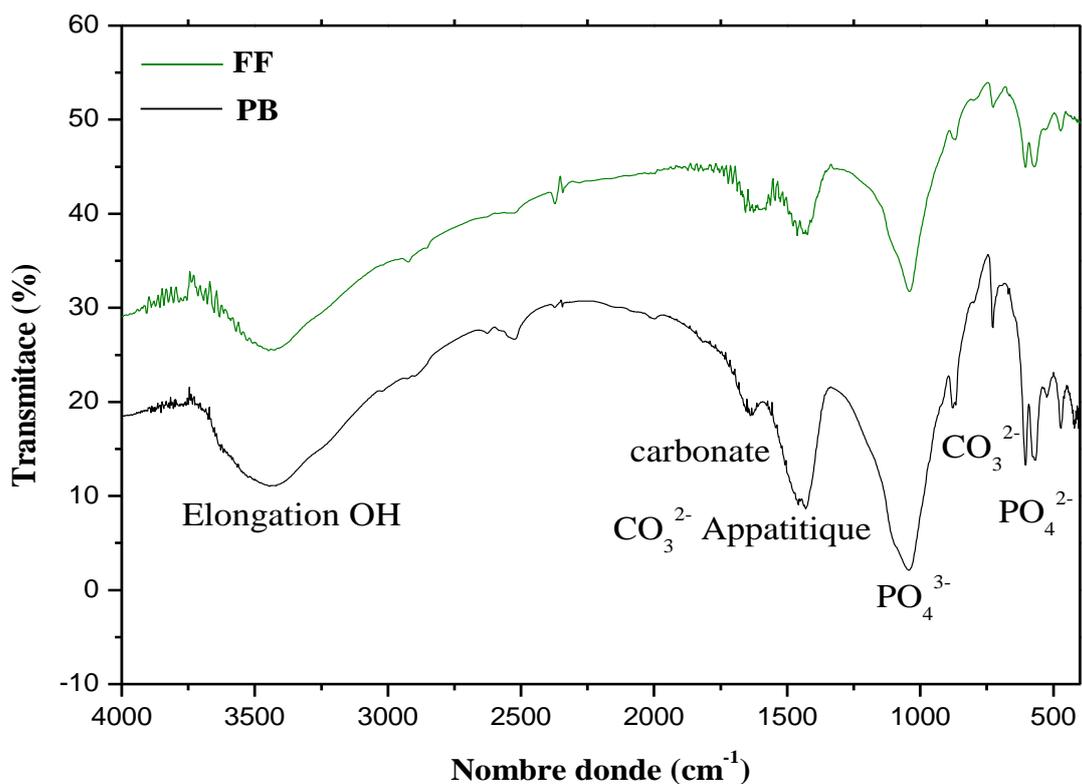


Figure V.8 : Spectre infrarouge de la fraction FF et du PB

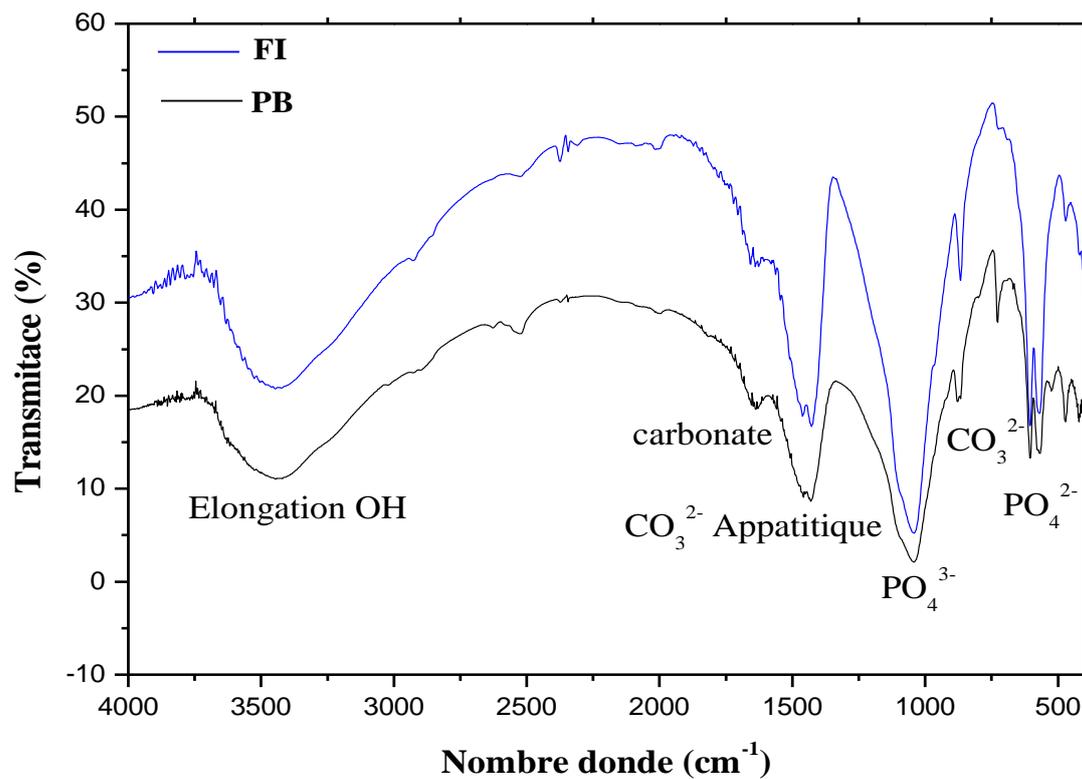


Figure V.9 : Spectre infrarouge de la fraction FI et du PB

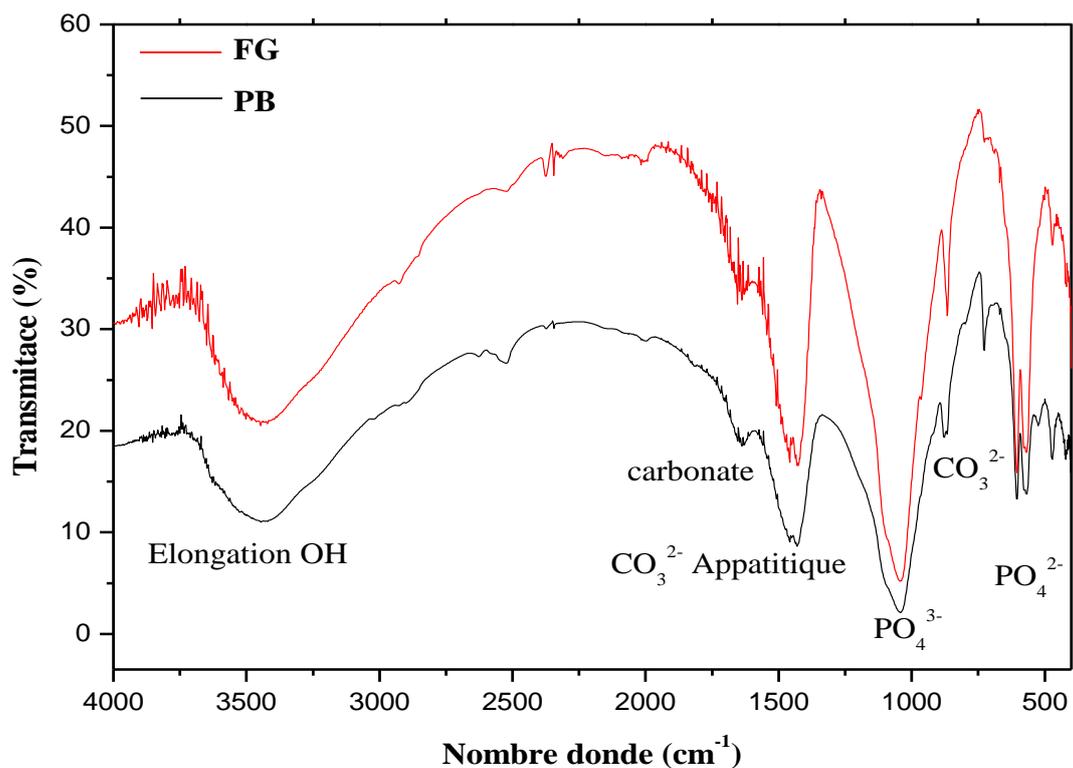


Figure V.10 : Spectre infrarouge de la FG et du PB

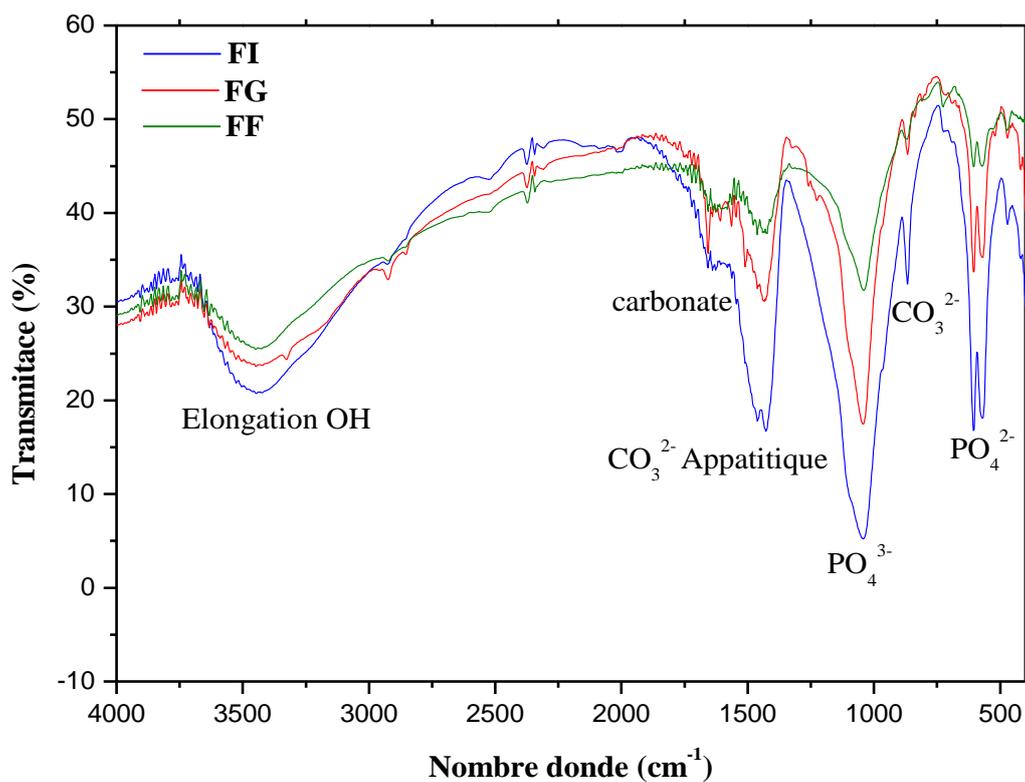


Figure V.11 : Spectre infrarouge des différentes fractions granulométriques (FF, FI et FG)

Il ressort de ces résultats que :

Les échantillons FF, FI, FG et PB ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux éléments phosphatés, aux carbonates et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite (Elongation OH). Toutefois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des hydroxyles OH^- se distingue clairement entre ces échantillons. On remarque que les pics caractéristiques des éléments phosphatés sont plus intenses dans les échantillons FI, FG, PB et FF respectivement ce qui nous amène à déduire que ces fractions sont plus riches en phosphate, contrairement à l'échantillon FF qui est riche en éléments de la gangue.

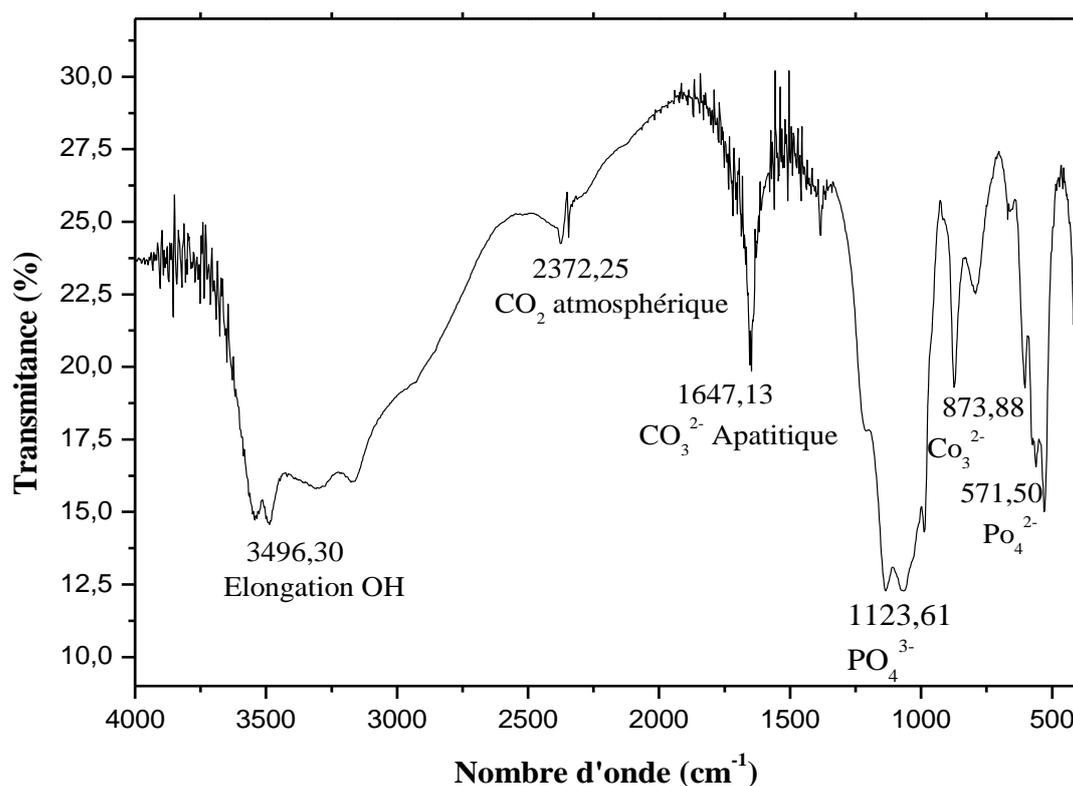


Figure V.12 : Spectre infrarouge de l'apatite synthétique

Le spectre de l'apatite synthétisée à température ambiante est donné par la figure ci-dessous. On y observe les pics d'absorption IR caractéristiques de l'APS (OH^- à $3496,30 \text{ cm}^{-1}$ et PO_4^{3-} à $1123,61 \text{ cm}^{-1}$, CO_3^{2-} Apatitique à $1647,13 \text{ cm}^{-1}$ et PO_4^{2-} à $571,50 \text{ cm}^{-1}$). La présence de la bande large entre $3496,30$ et 3000 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'eau absorbée est due au fait que le produit analysé n'a pas été calciné. En effet, l'apatite synthétique ainsi préparée est utilisée telle quelle (sans calcination préalable). La bande à $2372,25 \text{ cm}^{-1}$ attribuée au gaz carbonique.

V.2.4. Caractérisation texturale (BET)

La connaissance de la texture d'un matériau est importante en adsorption, en effet, la capacité d'adsorption est reliée à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et aux dimensions des pores du matériau adsorbant.

Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- ✓ La surface spécifique.
- ✓ Le volume poreux.
- ✓ La forme et le taille des pores.
- ✓ La distribution poreuse.

Selon la taille des pores ont été classés en trois catégories [100]:

- ✓ Les micropores dont le diamètre est inférieur à 20 Å.
- ✓ Les mésopores dont le diamètre est compris entre 20 et 500 Å.
- ✓ Les macropores dont le diamètre est supérieur à 500 Å.

V.2.4.1. Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 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 [100]. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont tracées, pour les deux adsorbants (phosphate brut de kef Es sennoun de la mine de Djebel Onk et l'apatite synthétique), en reportant le volume adsorbé (V_{ads}) par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative (P/P^0). Les résultats obtenus sont tracés sur les figures V.13 et V.14 ci-dessous.

Les résultats obtenus par BET des isothermes d'adsorption-désorption par le gaz d'azote pour les deux matériaux sont porté dans les tableaux 1 et 2 (voir annexe V).

- L'isothermes d'adsorption de gaz azote, obtenues pour le phosphate brut est de 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 20 et 500 Å. De plus, la courbe présente 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. De tels pores se rencontrent chez le solide composé principalement d'agrégats de particules plates ou de couches qui est typique à la structure de matériau

argileux. On observe une augmentation du volume de gaz adsorbé dans le matériau. Par conséquent, sa surface spécifique serait augmentée.

- L'isotherme d'adsorption de gaz azote, obtenues pour le APS est de type III de la classification de l'IUPAC.

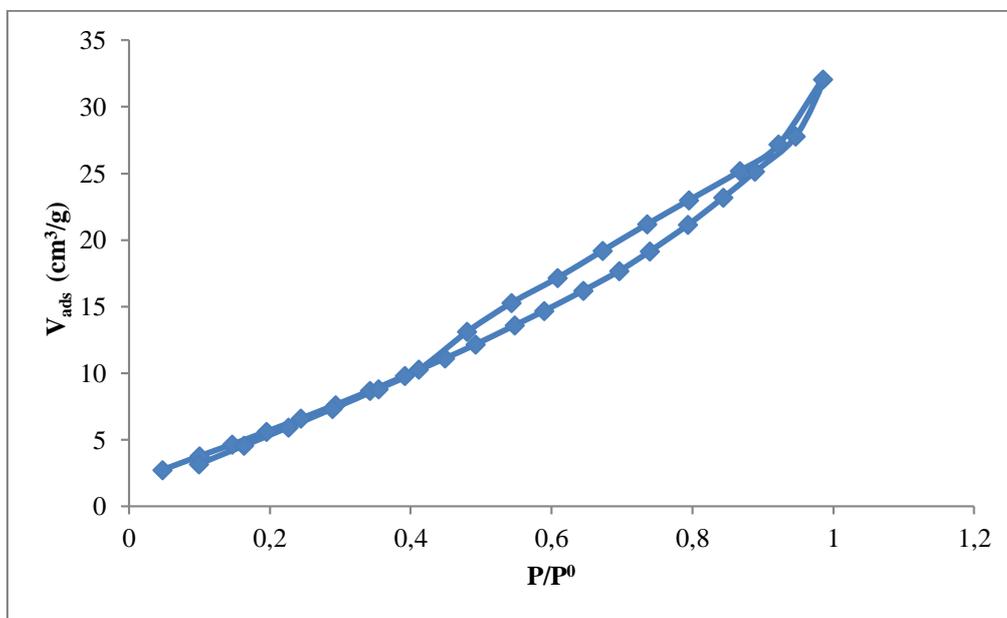


Figure V.13 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par le phosphate brut de Kef Es Sennoun

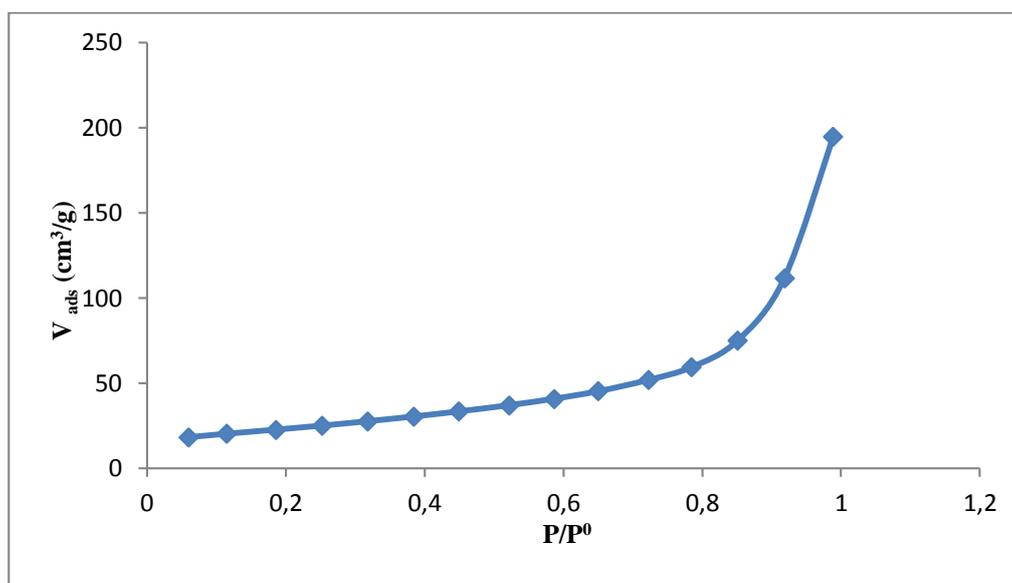


Figure V.14 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote par l'apatite synthétique

V.2.4.2. Détermination de la surface spécifique

L'équation de BET pour l'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé, rappelons que l'équation BET est utilisé en pratique sous sa forme linéaire [57]:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P^0}$$

Avec :

- ✓ V_{ads} : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P.
- ✓ P^0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience.
- ✓ V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.
- ✓ C : Constante caractéristique du système gaz-solide.

On détermine la surface spécifique par la méthode BET en reportant sur le graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET $\frac{P}{V_{\text{ads}}(P^0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P^0}$ [57].

On obtient une droite de pente α et l'ordonnée à l'origine β permettant de déterminer les constantes V_m et C et donc la surface spécifique.

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 des adsorbants, il faut d'abord trouver le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation transformée BET est applicable.

Dans le domaine $0,05 < P/P^0 < 0,35$, la représentation des données expérimentales dans le diagramme $(P/P^0, 1/V_{\text{ads}}((P^0/P)-1))$ est une droite (Figure V.15 et V.16) pour les deux matériaux. L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de la droite nous permet d'accéder à la constante C et V_m , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon en appliquant l'équation BET.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.5 et V.6.

Tableau V.5 : Résultat de la transformée de BET ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) de phosphate brut de kef Es Sennoun

P/P_0	V_{ads}	$1/[V_{ads}(P_0/P) - 1]$
0,047756	2,7369	0,01832402
0,100627	3,7779	0,02961585
0,147099	4,6644	0,03697561
0,195833	5,6212	0,04332221
0,24427	6,5996	0,04897629
0,29347	7,6203	0,0545081
0,342191	8,6745	0,05996866

Tableau V.6 : Résultat de la transformée de BET ($0,05 < P/P^0 < 0,35$) de l'apatite synthétique

P/P^0	$1/[V_{ads}(P^0/P) - 1]$
0,059836	0,003512335
0,114742	0,006424209
0,185529	0,010082808
0,252001	0,01349236
0,317488	0,016907488

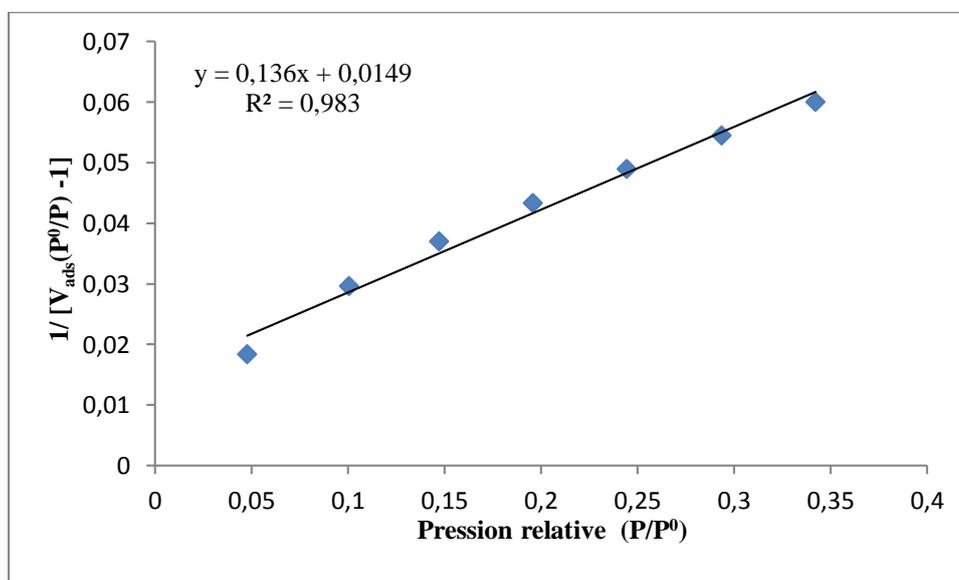


Figure V.15 : Equation Transformée BET de phosphate brut de Kef Es Sennoun

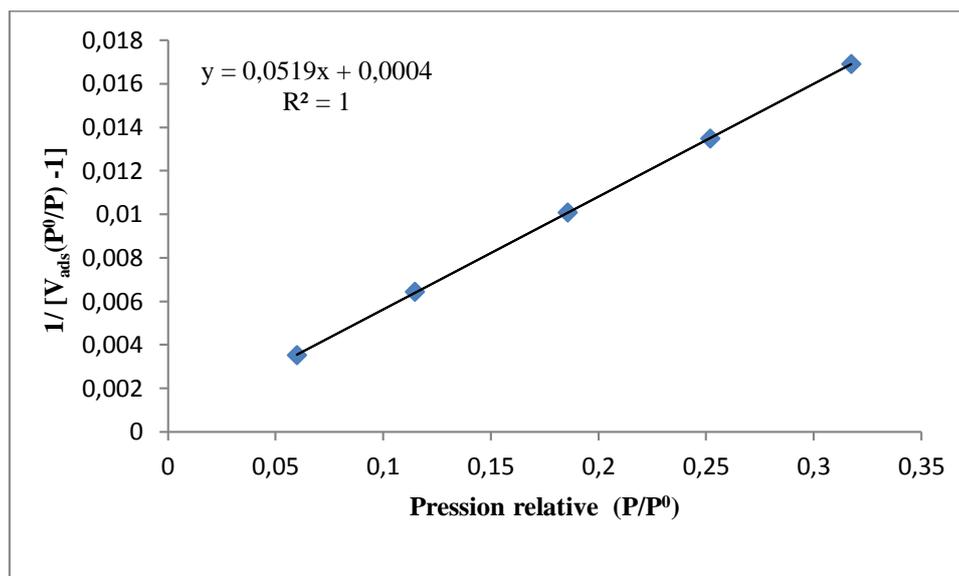


Figure V.16 : Equation Transformée BET de l'apatite synthétique

Tableau V.7 : Données du modèle BET

Adsorbât	Pente (α)	Ordonnée à l'origine (β)	$C = \frac{\alpha}{\beta} + 1$	$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ (cm ³ /g d'adsorbât)	S_{BET} (m ² /g) = 4,356* V_m
Phosphate brut	0,1368	0,0149	10,1812	6,592	28,715
Apatite synthétique	0,0519	0,0004	130,75	19,12	83,287

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 [65].

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 :

✓ Le phosphate brut : $2,7369 < V_m = 6,592 < 32,054$

2,7369 cm³/g, représentent la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,100627 et la valeur 32,054 cm³/g celle correspondant à la pression relative 0,985546 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 beige brut.

✓ L'apatite synthétique : $18,1202 < V_m = 19,12 < 194,5159$

$18,1202 \text{ cm}^3/\text{g}$, représentent la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative $0,059836$ et la valeur $194,5159 \text{ cm}^3/\text{g}$ celle correspondant à la pression relative $0,988314$. La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisies pour appliquer la loi BET, d'où le premier test (test a) est vérifié pour le phosphate l'apatite synthétique.

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/P^0) à laquelle la couche monomoléculaire doit théoriquement se former en utilisant la relation suivante:

$$\left(\frac{P}{P^0}\right)_{V_m} = \frac{1}{1 + \sqrt{C}}$$

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 brut :

$\frac{1}{1+\sqrt{C}} = \frac{1}{1+\sqrt{10,1812}} = 0,2386$, Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{\text{ads}} = 6,5996 \text{ cm}^3/\text{g}$.

✓ Pour l'apatite synthétique :

$\frac{1}{1+\sqrt{C}} = \frac{1}{1+\sqrt{130,75}} = 0,08042$, Cette valeur est bien une valeur comparable à l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{\text{ads}} = 18,1202 \text{ cm}^3/\text{g}$.

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 les deux échantillons (phosphate naturel et l'apatite synthétique). 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 brut

Dans le domaine $0,047756 \leq \frac{P}{P^0} \leq 0,492285$, le terme $V_{ads}(1-P/P^0)$ augmente en même temps que P/P^0 , mais dès qu'on dépasse la valeur 0,492285 on a diminution de ce dernier (voir annexe III.1). Donc la loi BET est applicable à l'intérieur de ce domaine.

- ✓ Pour l'apatite synthétique

Pour ce matériau, on a appliqué la loi BET dans le domaine restreint $0,059836 \leq P/P^0 \leq 0,317488$. Après vérification des valeurs du terme $V_{ads}(1-P/P^0)$, on trouve que sa valeur décroît à partir de $P/P^0 = 0,317488$ malgré l'augmentation de P/P^0 (voir annexe V). De là, on conclut qu'on a bien choisi le domaine restreint de pression pour appliquer la loi BET.

V.2.4.3. 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 ($P/P^0 \approx 1$), 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 [101].

$$V_{pt} = V \cdot 0,001547$$

A partir des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77,35 K, on trouve que le volume d'azote adsorbé à la saturation est égal à :

- ✓ $V_{pt} = 32,054 \cdot 0,001547 = 0,04958754 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'adsorbant pour le phosphate beige brut.
- ✓ $V_{pt} = 194,5159 \cdot 0,001547 = 0,300916097 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'adsorbant pour l'apatite synthétique.

V.2.4.4. 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 [65,66].

Nous donnons sur la figure V.17 et V.18 ci-dessous, les courbes transformées t, obtenues avec l'équation de Harkins et Jura pour le phosphate brut et l'apatite synthétique (annexe V).

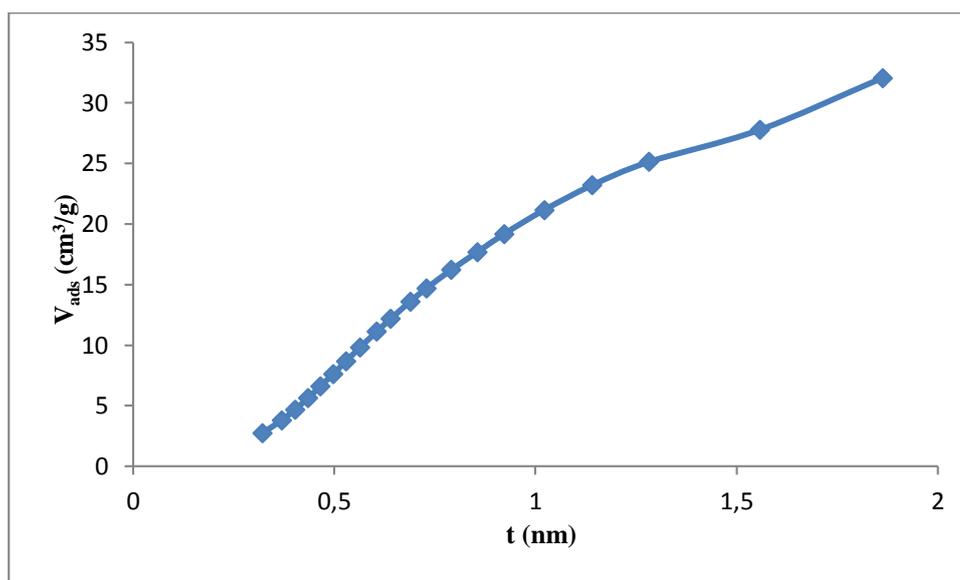


Figure V.17 : Diagramme t-Plot de phosphate beige brut

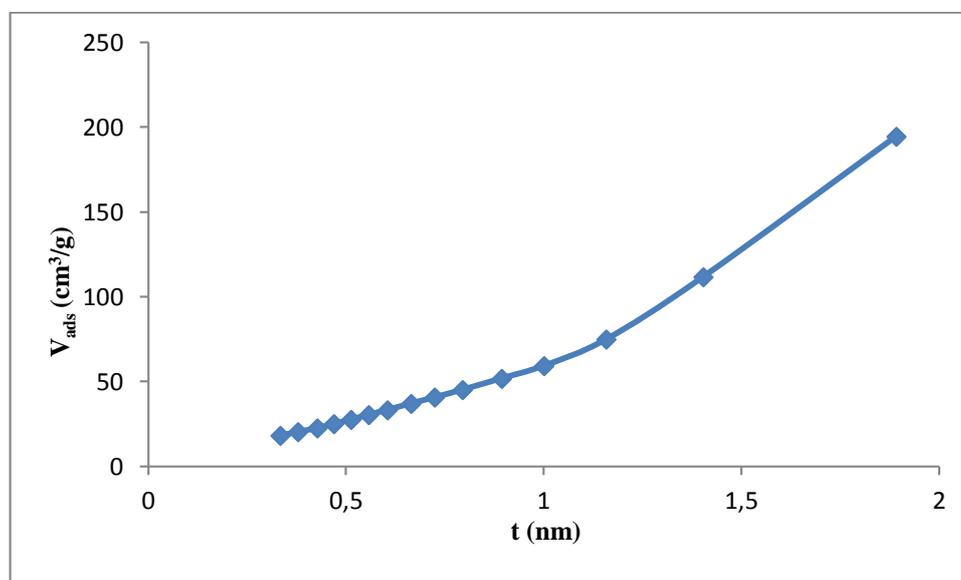


Figure V.18 : Diagramme t-Plot de l'apatite synthétique

L'examen des courbes des figures V.17 et V.18 obtenues sur les échantillons montre que :

- ✓ Pour le phosphate naturel

La courbe transformée t correspond à la forme II de De Boer [102] (annexe V), 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 le matériau [102].

- ✓ Pour l'apatite synthétique

La courbes transformée t se situe entre les deux forme I et II de De Boer (annexe V).

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 $3,5\text{\AA} < t < 5\text{\AA}$, en multipliant cette pente par 15,47. Quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (BET) et la surface externe [103].

Le volume des ultramicropores est donné par l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.8.

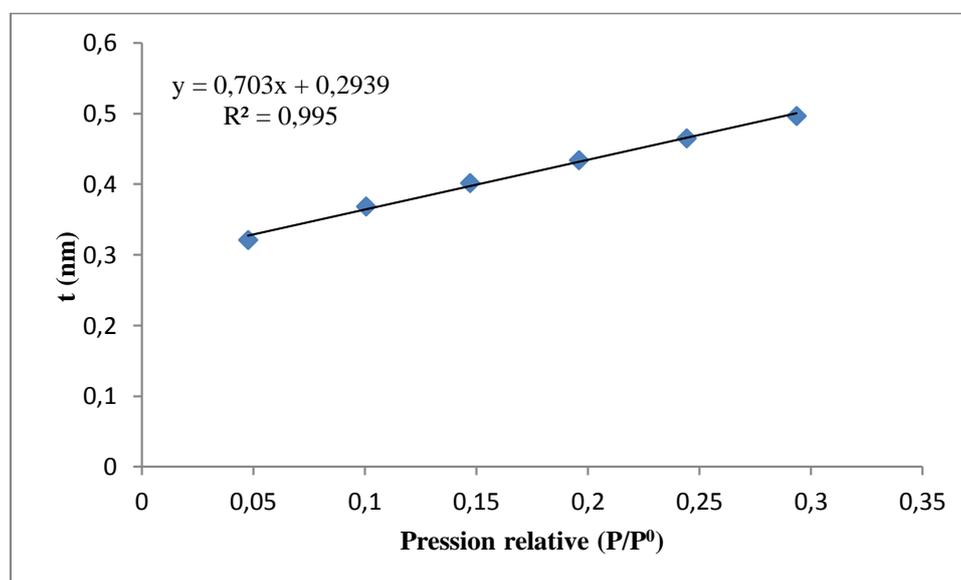


Figure V.19 : Courbe t -Plot (partie $0,35\text{nm} < t < 0,5\text{nm}$) de phosphate brut

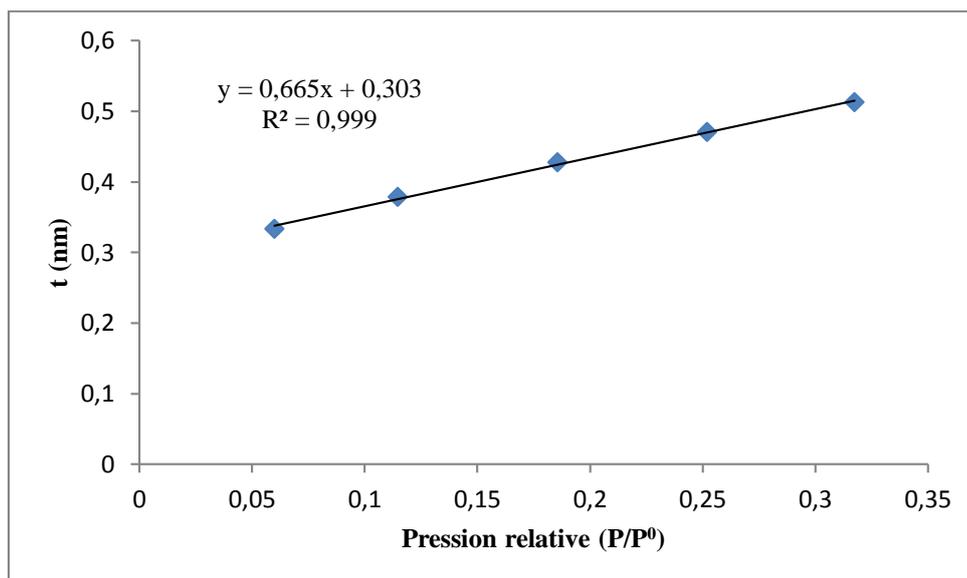


Figure V.20 : Courbe t-Plot (partie $0,35\text{nm} < t < 0,5\text{nm}$) de l'apatite synthétique

Tableau V.8 : Résultats de la caractérisation des micropores et de la surface externe

Adsorbat	Phosphate brut	Apatite synthétique
S_{BET} (m ² /g)	28,715	83,287
Pente (a)	0,703	0,665
S_{ext} (m ² /g) = a.15,47	10,875	10,287
Surface microporeuse (m ² /g) = $S_{\text{BET}} - S_{\text{ext}}$	17,839	72,999
Volume des ultramicropore (cm ³ /g)	0,2939	0,303

V.2.4.5. Détermination du volume microporeux

Le volume microporeux de phosphate brut et de l'apatite synthétique est déterminé à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich, en portant en diagramme la valeur de $\log(V_{\text{ads}})$ en fonction de $[\log(P^0/P)]^2$.

La courbe transformée de Dubinin- Radushkevich des deux matériaux est portée sur la figure V.21 et V.22, Il faut souligner que cette relation n'est rigoureusement valable que pour les faibles valeurs de pression [66].

La valeur de $\log(V_{mic})$ s'obtient par extrapolation de la partie linéaire de la courbe obtenue. La valeur du volume microporeux est habituellement exprimée en cm^3 de liquide/g d'adsorbant.

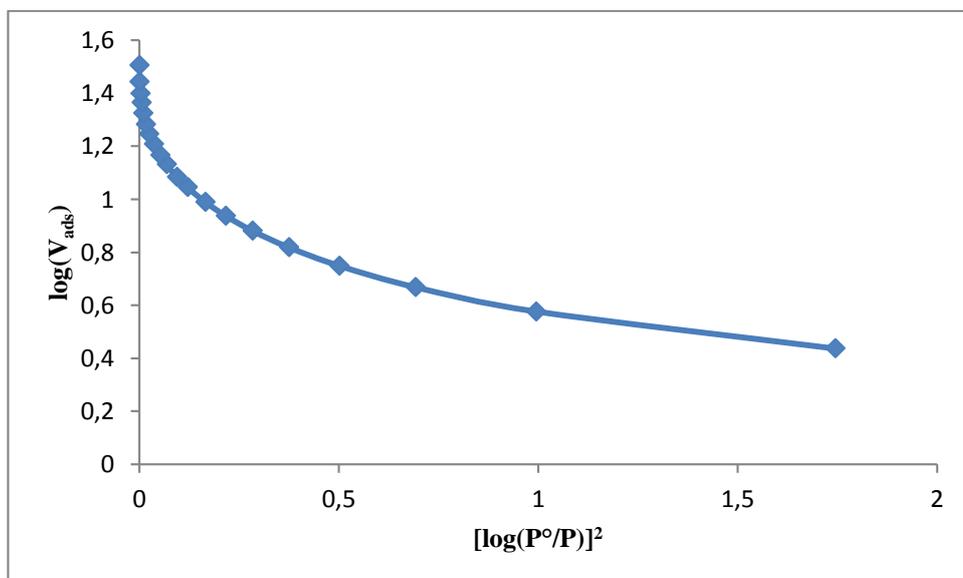


Figure V.21 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de phosphate brut

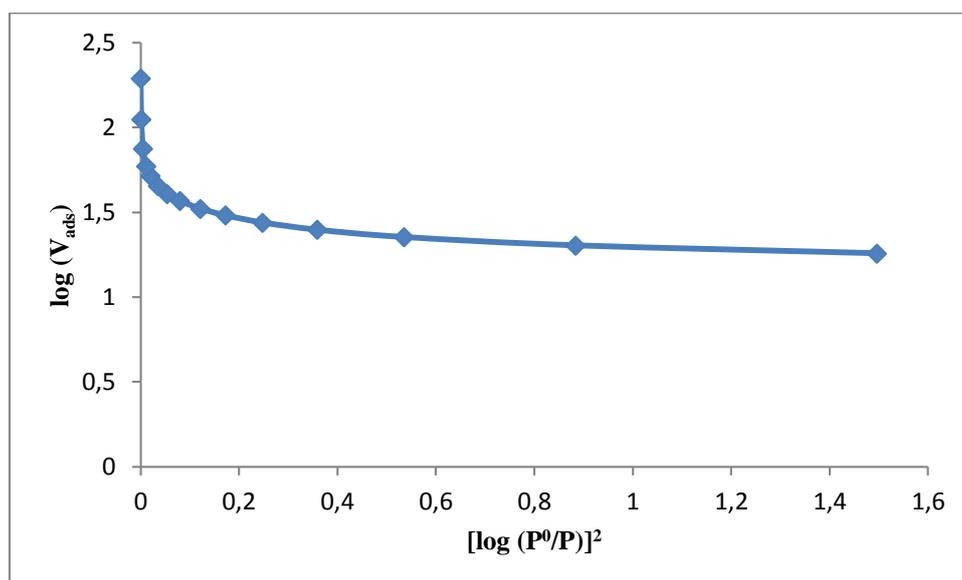


Figure V.22 : Transformée de Dubinin-Radushkevich de l'apatite synthétique

Tableau V.9 : Résultats du modèle Dubinin-Radushkevich du phosphate brut et l'apatite synthétique

Adsorbat	Phosphate brut	Apatite synthétique
Ordonnée à l'origine	0.76	1,35
Volume microporeux (en cm ³ de liquide / g d'adsorbant)	5,7544	22,3872

V.2.4.6. 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 (Barret, Joyner et Halenda) qui consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption ou de désorption de l'azote à 77 K.

Les courbes de répartition des volumes et des surfaces des pores correspondantes au phosphate beige brut, en utilisant l'isotherme d'adsorption, sont tracées sur les figures V.23 et V.24. Les résultats sont mentionnés dans le tableau V.9.

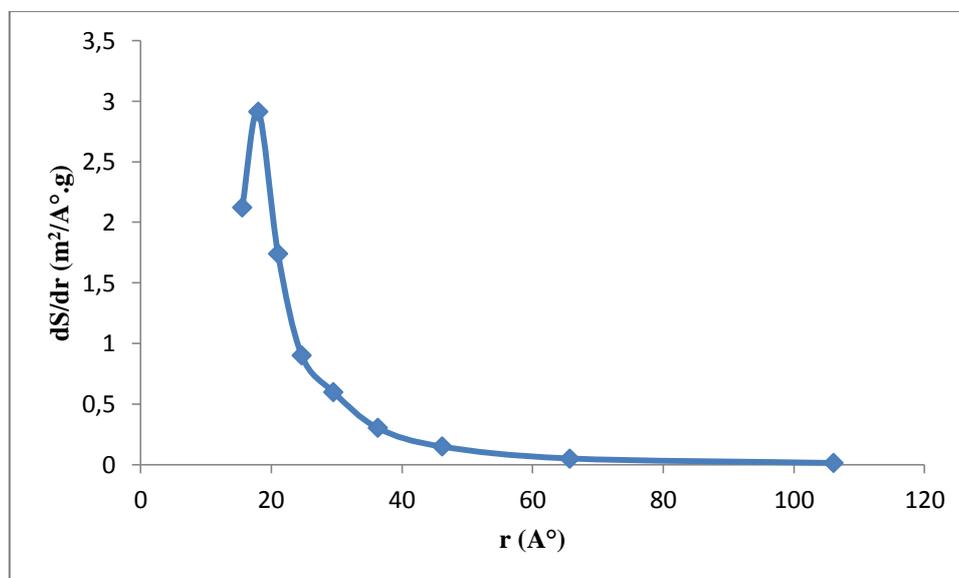


Figure V.23 : Répartition de la surface des pores de phosphate brut en adsorption (méthode BJH)

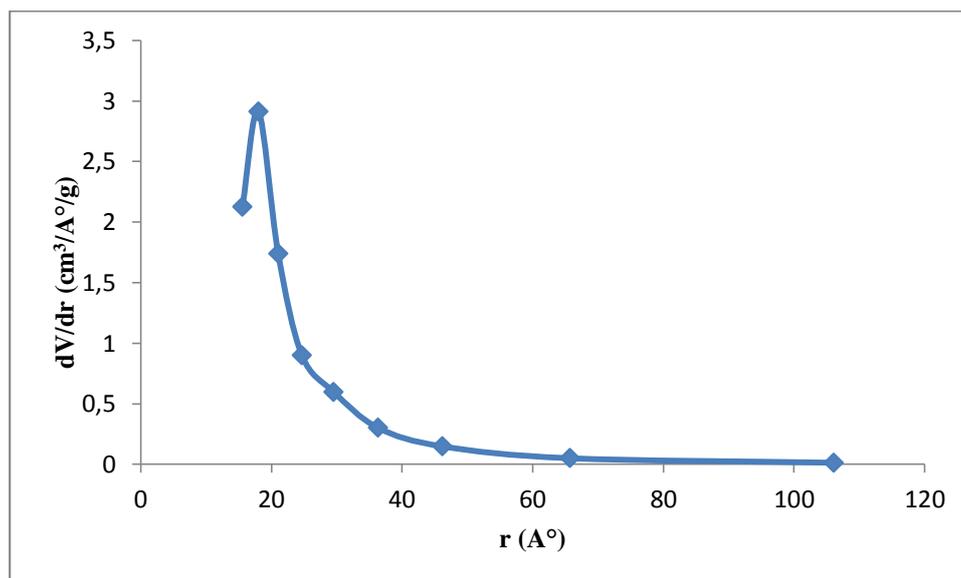


Figure V.24 : Répartition de volume des pores de phosphate brut en adsorption (méthode BJH)

L'examen des figures et 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 18.00 Å pour le phosphate brut. Ceci indiquerait que le diamètre de pores est voisin de 36 Å pour le phosphate brut. Ces tailles de diamètre représentent la famille des mésopores ($2 \text{ nm} < d_p < 50 \text{ nm}$) [102].

Tableau V.10 : Caractérisation des pores du phosphate brut de kef Es sennoun

Adsorbat	Phosphate brut
Volume cumulé des pores en adsorption V_{cum} (cm ³ /g)	0.025
Volume poreux total V_{tot} (cm ³ /g)	0,04958
Surface cumulée des pores en adsorption S_{cum} (m ² /g)	31.692
S_{BET} (m ² /g)	28,715
Diamètre moyen des pores par BET ($4V_{\text{tot}} / S_{\text{BET}}$) (Å°)	69,075

Une étude comparative entre la surface spécifique BET (S_{BET}) et la surface cumulée obtenue par la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH), (S_{cum}) peut nous fournir certaines indications supplémentaires sur la forme des pores présents dans le phosphate beige brut.

- ✓ $S_{cum} > S_{BET}$, 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.

Les résultats de la caractérisation texturale obtenus pour le Phosphate beige sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.11 : Récapitulatif des résultats de la caractérisation texturale du phosphate beige et de l'apatite synthétique

Adsorbant	Phosphate beige	Apatite synthétique
V_{tot} (cm ³ /g)	0,04958	0,30091
S_{BET} (m ² /g)	28,715	83,287
$dp = 4V_{tot}/S_{BET}$ (Å)	69,075	36,129
S_{ext} (m ² /g)	10,875	10,287
S_{mic} (m ² /g)	17,839	72,999
V_{mic} (cm ³ /g)	5,7544	22,3872
V_{ultra} (cm ³ /g)	0,2939	0,3030

Avec :

- ✓ V_{tot} : volume total.
- ✓ V_{mic} : Volume microporeux total.
- ✓ V_{ultra} : Volume des ultramicropores.
- ✓ S_{BET} : Surface spécifique par la méthode de BET.
- ✓ S_{ext} : surface externe (non microporeuse).
- ✓ S_{mic} : Surface des micropores.
- ✓ dp : Diamètre moyen des pores.

A partir de la caractérisation texturale, on conclut que :

- Le phosphate possède des pores en forme de fente.
- Le phosphate est mésoporeux.
- Le phosphate contient à la fois des mésopores et des micropores.

V.3. Résultats et discussions des tests d'adsorption

Cette partie comporte l'étude du comportement des adsorbants (PN, APS et les différentes fractions granulométriques (FG, FI, FF) à titre comparatifs, vis-à-vis de l'adsorption des ions Ni^{2+} .

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de certains paramètres sur ces adsorbants. Dans un deuxième temps, nous étudierons la cinétique d'adsorption des ions Ni^{2+} par ces adsorbants, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

V.3.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires sur le rendement d'élimination des ions Ni^{2+}

Pour mettre en évidence l'influence de certain paramètre susceptible d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement, la masse initiale de l'adsorbant, le temps de contact, après avoir tiré le temps optimal en fait varie la masse de l'apatite synthétique et les différentes fractions granulométriques. Toutes les analyses de l'UV ont été réalisées à une longueur d'onde $\lambda = 464 \text{ nm}$, qui correspond à la longueur d'onde des ions Ni^{2+} .

V.3.1.1. Influence de la masse initiale de phosphate naturel

Afin d'observer l'effet de la masse de PN sur le rendement d'élimination d'ions Ni^{2+} nous avons introduit des masses croissantes de PN variant de 20 à 200 mg (avec un pas de 20) et les concentrations en ions Ni^{2+} sont fixées à 2 et 10 mg/l. L'évolution des rendements d'éliminations en ions Ni^{2+} en fonctions de la masse de PN introduite initialement est représentée dans la figure V.25.

Nous constatons d'après cette dernière, que le taux d'élimination des ions Ni^{2+} augmentent au fur et à mesure que la masse de PN augmente, jusqu'à élimination totale observée pour une masse de 160 mg à une concentration de 2 mg/l et 75,05 % pour une concentration 10 mg/l en solution Ni^{2+} .

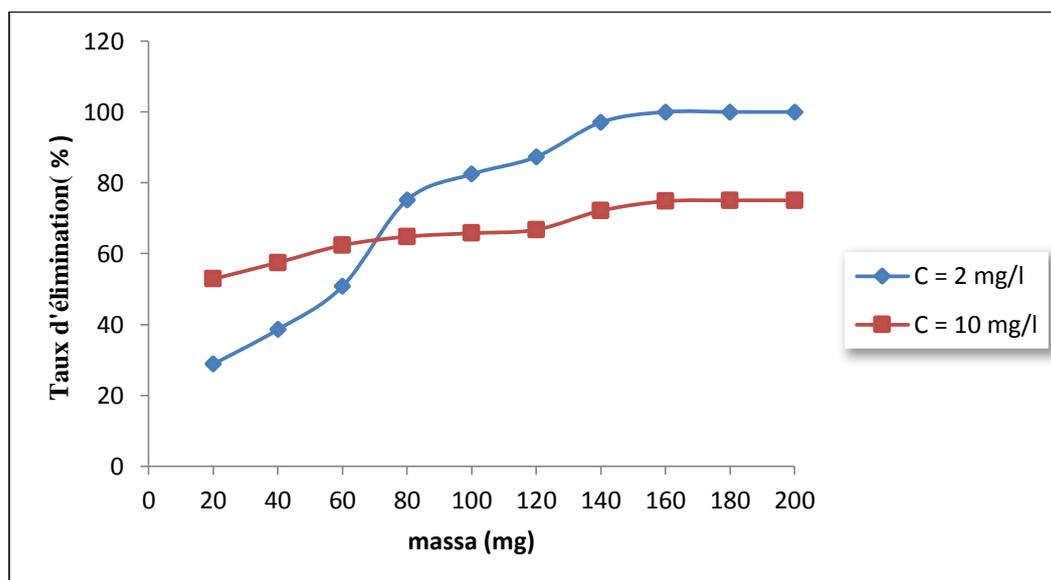


Figure V.25 : Variation de (%) d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction de la masse PN (pH= 7, $t_c=30$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)

V.3.1.2. Influence du temps de contact sur le phosphate naturel

L'étude de l'influence du temps de contact a été réalisée sur le PN. Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Ni^{2+} par le PN comme premier paramètre, est de déterminer le temps requis pour ions Ni^{2+} pour les deux concentrations (2 ,10 mg/l).

Les résultats obtenus des essais d'adsorption des ions Ni^{2+} sur le PN sont représentés graphiquement sur la figure V.26.

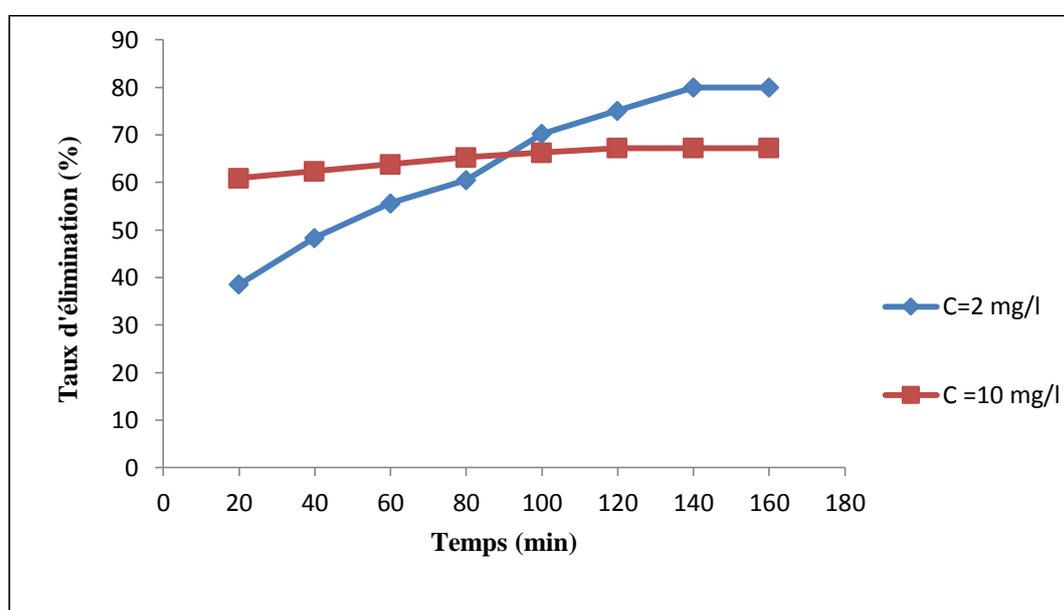


Figure V.26 : Variation de taux d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction de temps de contact pour PN (pH= 7, $t_c=30$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)

On remarque que la cinétique d'adsorption des ions Ni^{2+} est très rapide, le temps d'équilibre est atteint à partir de 140 et 120 minutes pour une concentration de 2 mg/l et de 10 mg/l et leur taux d'élimination est très élevés 80.02%, 67.25% respectivement.

Mais même le taux d'élimination au bout de 20 minutes est important 38.69% et 60.92% pour des concentrations initiales 2 et 10 mg/l respectivement.

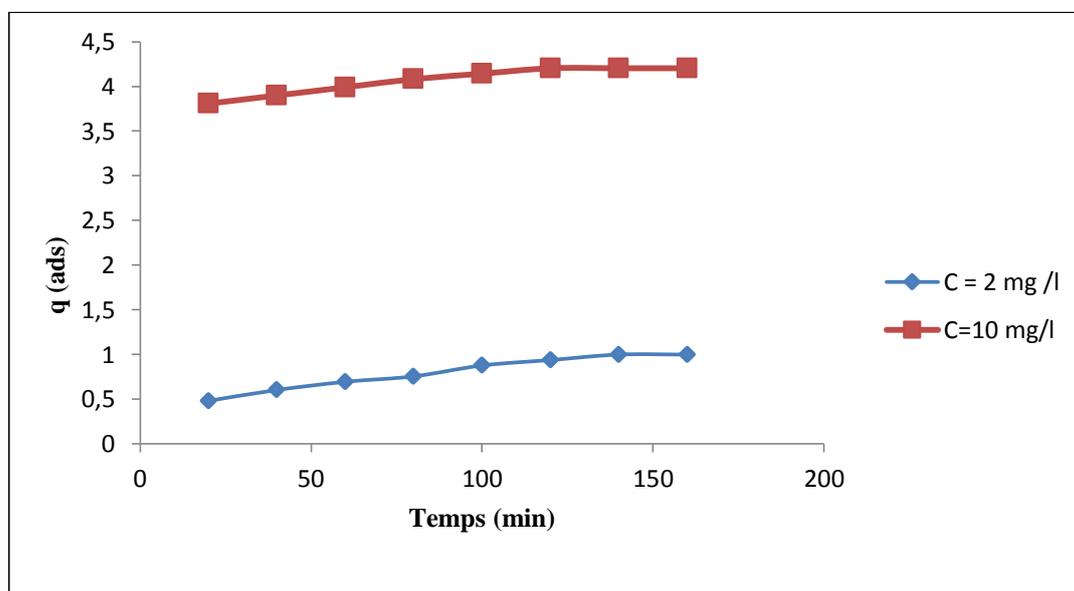


Figure V.27 : Variation de la quantité adsorbée en ions Ni^{2+} en fonction de temps de contact pour PN (pH=7, $t_c=30$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)

L'analyse de PN montre que la quantité en ion Ni^{2+} adsorbé par le PN évolue rapidement pendant les 120 et 100 premières minutes pour les concentrations 2 et 10 mg/l ensuite nous observons une stabilisation avec des quantités maximales adsorbées 1 mg/g et 4.20 mg/g respectivement.

Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre l'adsorbât en solution aqueuse et l'adsorbât fixé par le solide.

La cinétique d'adsorption rapide enregistré pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de matériaux adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps et due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition de forces de répulsion entre les ions Ni^{2+} adsorbés par le phosphate et ceux qui se trouvent en solution.

V.3.1.3. Influence de la masse initiale, l'apatite synthétique, phosphate naturel et les différentes fractions granulométriques de phosphate sur le taux d'élimination des ions Ni^{2+} par adsorption

Pour l'étude de l'influence de la masse de l'apatite synthétique et les différentes fractions granulométriques, nous avons fixé le temps à 120 min et la concentration en ion Ni^{2+} à 10 mg/l, vu que ces celle qui donne la quantité adsorbé la plus élevé.

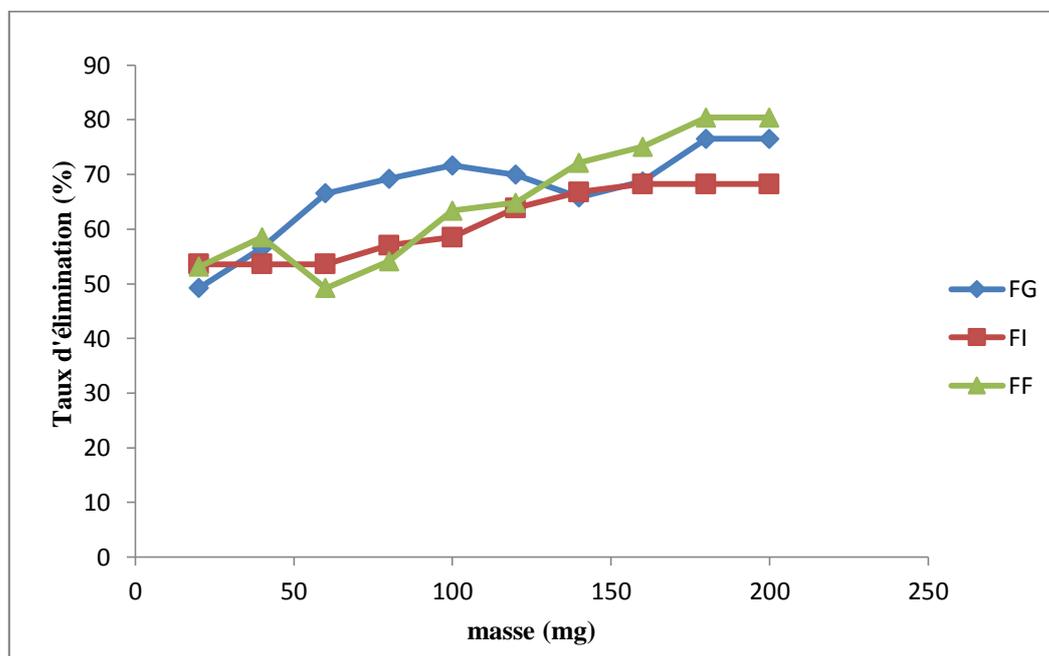


Figure V.28 : Variation de taux d'élimination des ions Ni^{2+} en fonction de la masse pour les différentes fractions granulométriques (pH= 7, $t_c=120$ min, T_a , $V_a=300$ tr/min)

On remarque d'après figure V.28 que le taux d'élimination maximale en Ni^{2+} adsorbé par la FF est de 80.40 % pour une masse de 180 mg, par contre la FI son taux d'élimination maximale en Ni^{2+} adsorbé est de 68.22 % pour une masse de 160 mg, et le taux d'élimination maximale en Ni^{2+} adsorbé pour la FG est de 76.51 % observée pour une masse égal à 180 mg.

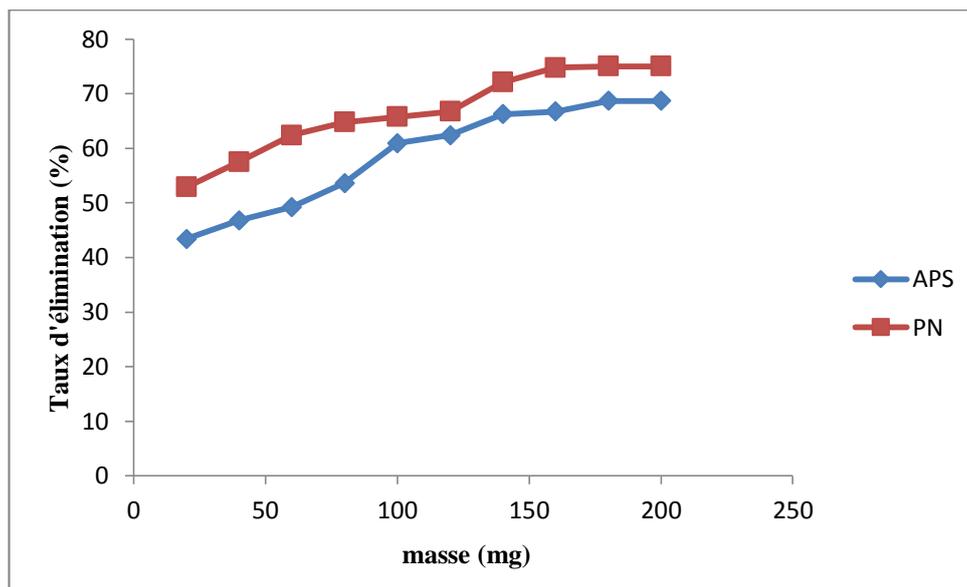


Figure V.29: Taux d'élimination de Ni²⁺ en fonction de l'apatite synthétique et de phosphate naturel pour la concentration en Ni²⁺ (Ci=10 mg/l ; pH=7 ; Va=300 tr/min ; t =120 min)

D'après la figure V.29 on remarque que les taux d'élimination de Ni²⁺ est très rapide en fonction de la masse pour 20 mg le taux d'élimination est de 43.37% pour l'APS et 52,88% PN ; ils atteignent l'équilibre pour une masse de 180 mg, avec un taux d'élimination en ions Ni²⁺ 68.71 % et 75,05 % pour l'APS et PN respectivement.

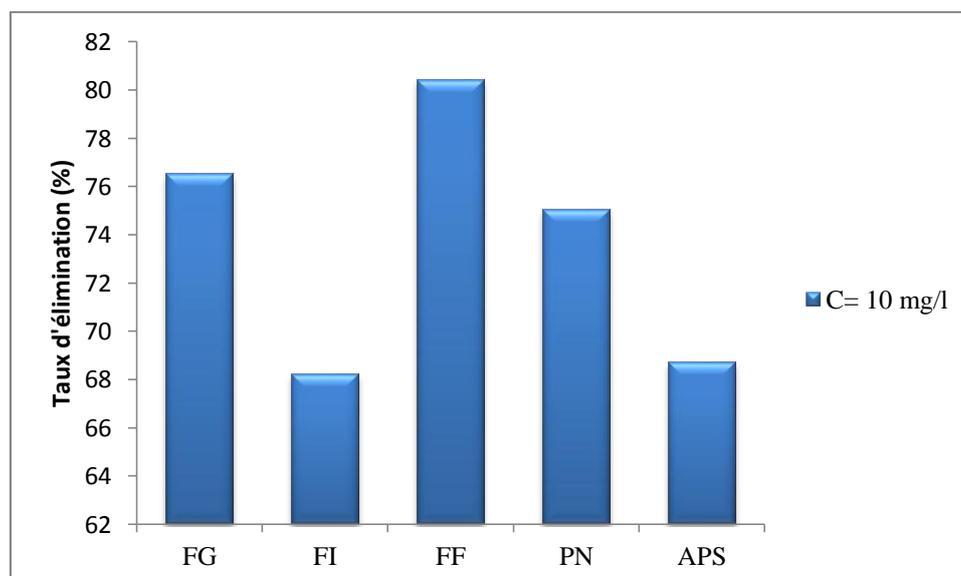


Figure V.30: Taux d'élimination de Ni²⁺ en fonction des différents échantillons utilisés (Ci=10 mg/l ; pH=7;Va=300 tr/min ; t =120 min)

D'après ces résultats nous pouvons déduire que les taux d'éliminations des ions Ni^{2+} est le meilleur pour la FF 80,40% par rapport aux autres fractions (FG 76,51% et FI 68,23%) ainsi que pour le PN, APS (75,05 %, 68,71%) respectivement. Ce qu'explique l'adsorption des ions Ni^{2+} qui favorise la fraction riche en élément carbonaté (FF).

V.3.1.4. Influence de la présence d'agent complexant

Dans les eaux polluées en métaux on trouvent des molécules organiques capable de complexer les ions métallique telles que l'éthylenediamine ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$), la glycine ($-O-CO-CH_2-NH_3^+$) et l'acide tétraacétique (EDTA), etc.

Afin de vérifier l'effet de la présence des complexant sur le taux d'élimination des ions Ni^{2+} par adsorption de PN, FF, FI, FG et APS.

Nous avons introduits le complexant EDTA dans la solution initiales. La concentration de complexant est choisie en double par rapport au cation métallique car d'après le diagramme de spéciation de Nickel nous avons la présence simultané des deux complexant $Ni-Gly^+$ et $Ni-Gly_2$ à des pourcentages importants 50 % pour chacun.

Les résultats de cette étude sont représentés sur les figure V.31 et V.32.

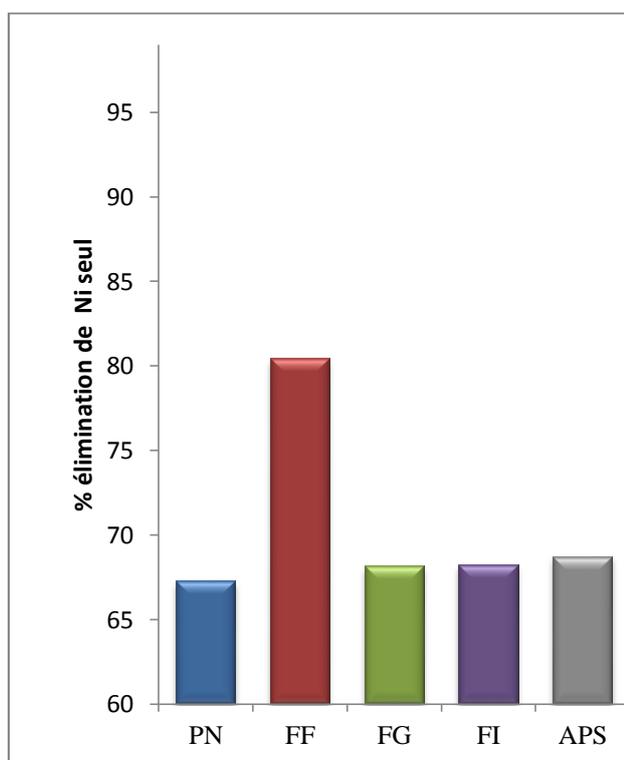


Figure V.31 : Variation des (%) d'élimination d'ions Ni^{2+} sans l'agent complexant EDTA (C= 10 mg/l, t =120 min)

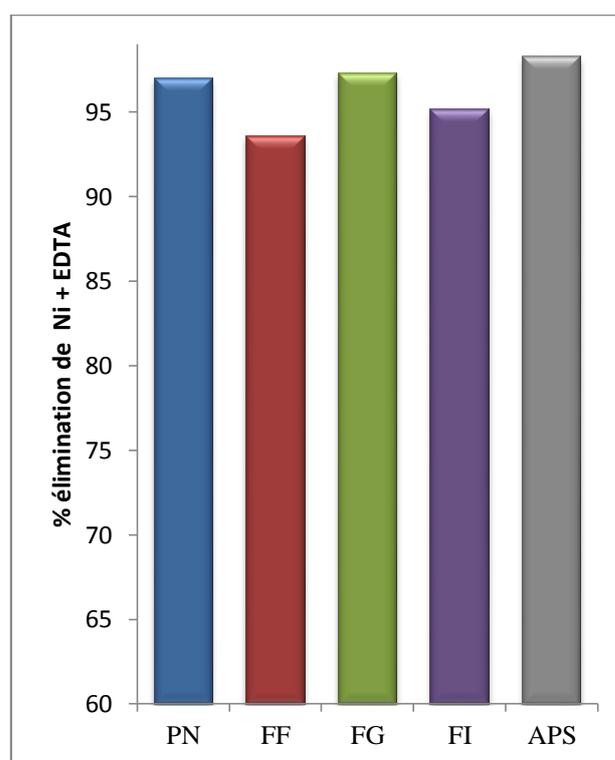


Figure V.32 : Variation des (%) d'élimination d'ions Ni^{2+} avec l'agent complexant EDTA (C= 10 mg/l, t =120 min)

Par comparaison entre les deux figures V.31 et V.32, on remarque que le pourcentage d'élimination des ions Ni^{2+} est très important en présence de l'agent complexant EDTA et le meilleur pourcentage d'élimination est enregistré dans l'échantillon de l'apatite synthétique est de 98,28 %. A partir de ces résultats on conclue que l'agent complexant EDTA favorise l'adsorption des ions Ni^{2+} sur les éléments phosphatés.

V.4. Isotherme d'adsorption

Pour compléter l'étude de l'adsorption de Ni^{2+} sur PN, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante. D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbées à l'équilibre (q_e) sur le matériau en fonction de leur concentration en solution C_e .

Les capacités d'adsorption déterminées en fonction de la concentration initiale du nickel sur la PN sont rassemblées sur le tableau V.12.

Tableau V.12 : Données d'équilibre pour le PN

C_0 (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)
2	0,39961	1,00024
4	0,88694	1,94566
6	1,56920	2,76925
8	2,34893	3,5319201
10	3,27485	4,20322

V.4.1. Type d'isotherme d'adsorption

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité des ions Ni^{2+} adsorbé à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre pour le PN.

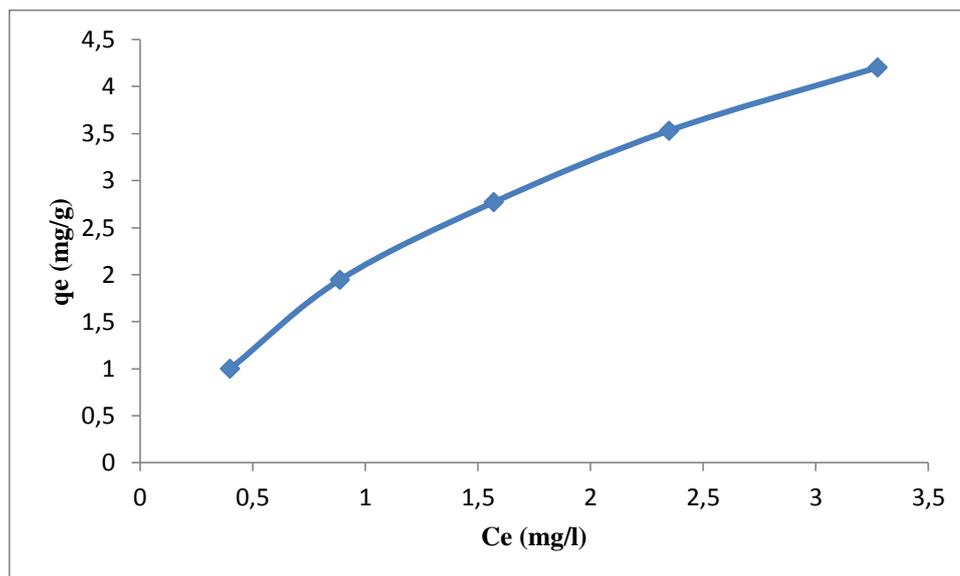


Figure V.33 : Isotherme d'adsorption des ions Ni^{2+} sur le PN

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption q_e des ions Ni^{2+} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en adsorbât pour le PN. La quantité maximale adsorbée par gramme d'adsorbant est de 4,203 mg/g de PN.

L'allure d'isothermes (figure V.33) est identique à celle de Langmuir plus précisément, d'après la classification de Giles et Coll, l'isotherme tracée est de type L1.

D'autre part, l'absence d'un palier et aux fortes concentrations indique que ce dernier présente une large distribution de la microporosité et une mésoporosité bien développée [29].

V.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules d'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Pour l'analyse de nos résultats, nous avons utilisé les modèles de Langmuir et de Freundlich, présentés dans la première partie pour le PN.

V.4.2.1. Modèle de Langmuir

La figure V.34 montre la linéarisation des données expérimentales ($1/q_e = f(1/C_e)$) obtenue lors de l'adsorption des ions Ni^{2+} par le PN.

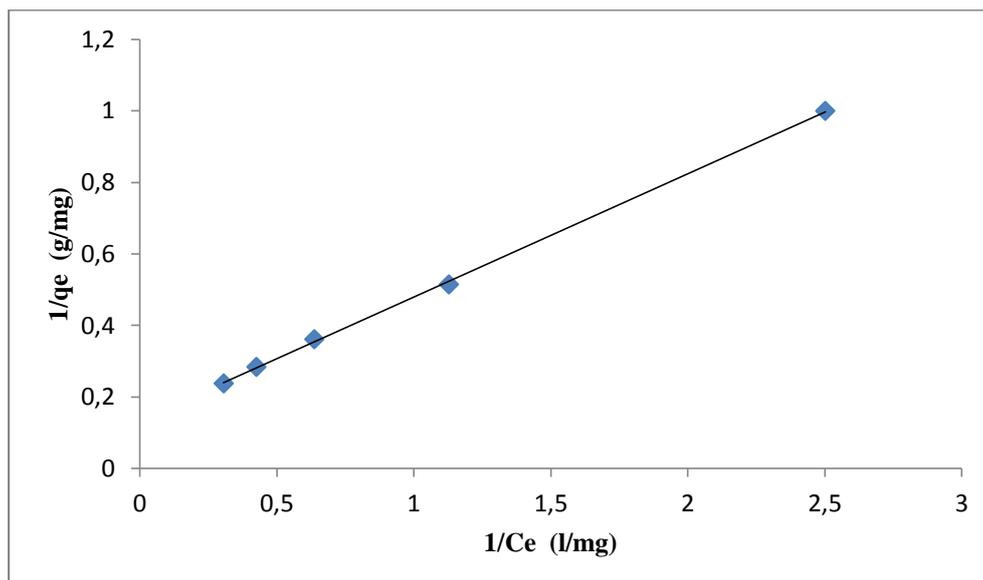


Figure V.34 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour le PN

Le tableau V.13 regroupe les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir pour l'adsorption des ions Ni^{2+} par le PN calculé à partir de la pente de la courbe de tendance de la droite de la figure V.34.

Tableau V.13 : Valeurs des constantes de Langmuir à la température ambiante

Adsorbat	R^2	q_{\max}	b
PN	0,998	7,40741	0.39359

Une autre caractéristique, appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (R_L), permet de confirmer si le processus d'adsorption se déroule selon le modèle de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

Selon Ayrananic et Duman [26] :

- Si $R_L > 1$, l'adsorption est non favorable;
- Si $0 < R_L < 1$, l'adsorption est favorable et suit le modèle de Langmuir;
- Si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible;
- Si $R_L = 1$, l'adsorption est linéaire.

Tableau V.14 : Valeurs de R_L pour le PN à la température ambiante en fonction de la concentration initial en nickel

C_0 (mg/l)	R_L
2	0,55954073
4	0,38844606
6	0,2974827
8	0,2410382
10	0,2025973

Nous remarquons que toutes les valeurs de R_L dressées sur le tableau V.14 sont comprises entre 0 et 1, ce qui confirme encore une fois que l'isothermes tracée de type Langmuir.

V.4.2.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich décrit les systèmes hétérogènes et l'adsorption réversible, et n'est pas limité à la formation d'une couche unitaire complète [127].

Le tracé des résultats expérimentaux, en utilisant la forme linéaire de l'équation de Freundlich, c'est à dire en portant ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$) à conduit à la figure V.35, pour le PN. Cette figure a permis de calculer les constantes de Freundlich K et $1/n$.

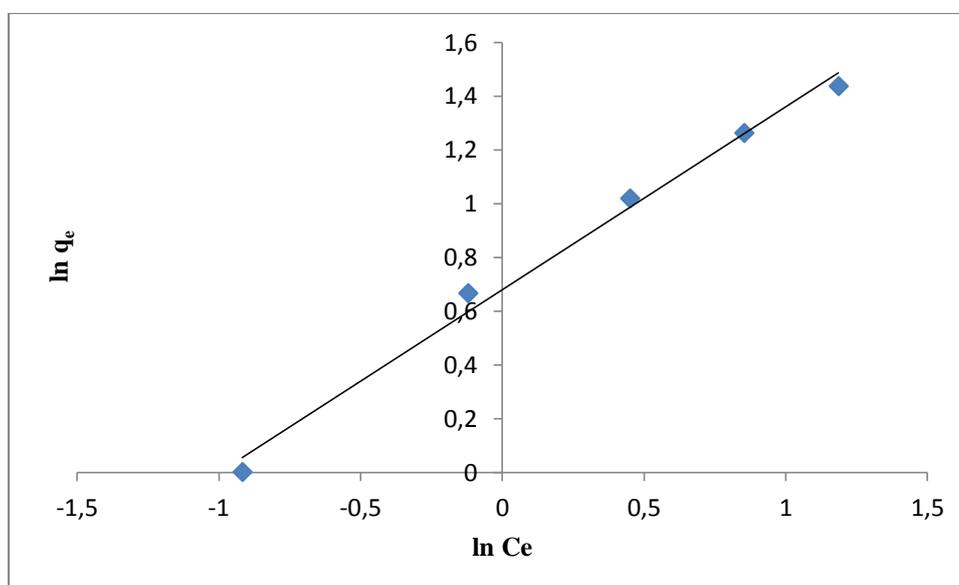


Figure V.35 : Transformés de Freundlich pour le PN

A partir de la pente et ordonnée à l'origine de la droite de tendance, nous avons déterminé les paramètres K et $1/n$. Ces résultats ainsi que le coefficient de corrélation est reporté dans le tableau V.15.

Tableau V.15 : Valeurs des constantes de Freundlich à la température ambiante

Adsorbat	R^2	K	$1/n$	n
PN	0.991	1.96994	0,67999	1.47059

La valeur du coefficient de corrélation obtenu selon les deux modèles montre que, l'adsorption obéit plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich. Ceci signifie que le PN vérifie hypothèses de Langmuir, à savoir :

- Les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule;
- L'adsorption se fait en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Ainsi, la valeur de R_L est comprise entre 0 et 1, ce qui signifie que l'adsorption de Ni^{2+} par le PN est favorable.

V.5. 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. 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.

V.5.1. Modèle basé sur la réaction

V.5.1.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

La figure V.36 représente le modèle cinétique de premier ordre du PN pour différentes concentrations initiales en nickel 2 mg/l et 10 mg/l, en portant $\ln(q_t - q_e)$ en fonction du temps.

Les paramètres cinétiques d'adsorption du nickel sur le PN selon le modèle du premier ordre pour le PN sont portés dans le tableau V.16.

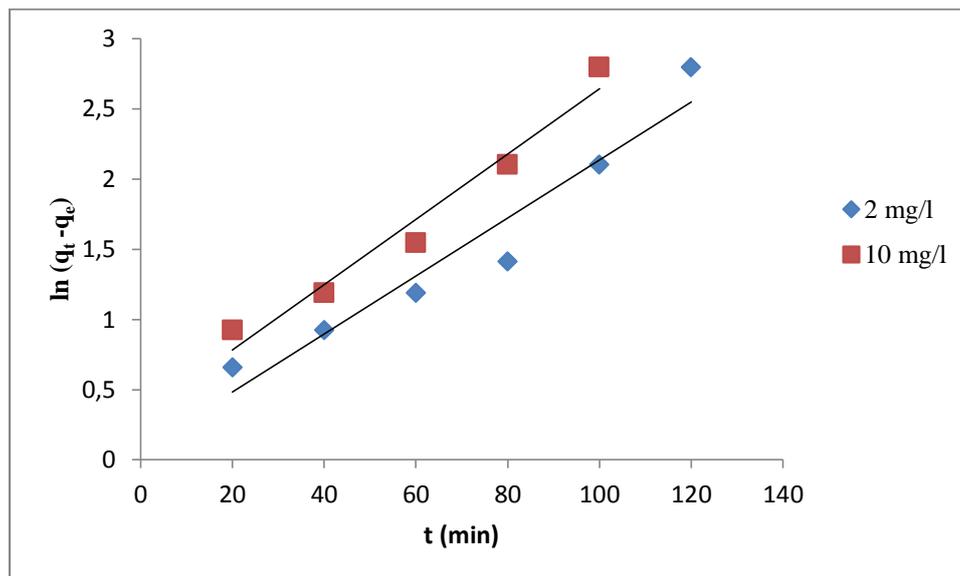


Figure V.36 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du premier ordre pour le PN

Tableau V.16 : Paramètres cinétiques d'adsorption du nickel sur le PN selon le modèle du premier ordre pour le PN

Adsorbant	C_0 (mg/l)	R^2	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/l) calculée	q_e (mg/l) expérimentale
PN	2	0,935	0,02	0,93426	1,00024
	10	0,963	0,023	1,36889	4,20322

D'après les faibles valeurs des coefficients de corrélation, nous pouvons déduire que la cinétique d'adsorption du nickel sur le PN n'est pas du premier ordre.

V.5.1.2. Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de 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 PN sont représentés sur la figure V.37.

Les valeurs de la constante de vitesse K_2 à chaque concentration (2 mg/l et 10 mg/l) sont regroupées dans le tableau V.17.

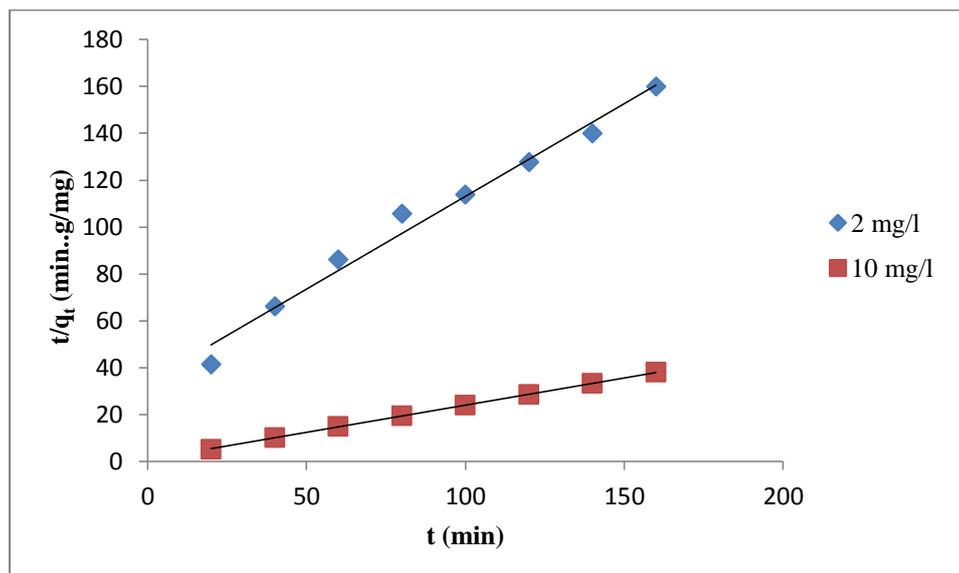


Figure V.37 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle du second ordre pour le PN

Tableau V.17 : Paramètres cinétiques d'adsorption du nickel sur le PN selon le modèle du second ordre pour le PN

Adsorbant	C ₀ (mg/l)	R ²	K ₂ (g/mg.min)	q _e (mg/l) calculée	q _e (mg/l) expérimentale
PN	2	0,982	0,00185	1,26263	1,00024
	10	0,999	0,06095	4,31034	4,20322

D'après les résultats mentionnés sur le tableau V.2, on remarque que le modèle cinétique de second ordre décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption du nickel sur le PN à différentes concentrations où les coefficients de régression sont tous proche de l'unité. On constate aussi que les valeurs de q_e calculées par ce modèle sont de même ordre de grandeur que les valeurs q_e expérimentale.

V.5.2. Modèle basé sur la diffusion

La réaction d'ordre deux ne donne qu'un aperçu générale sur l'adsorption. En effet, le procédé d'adsorption global est constitué de plusieurs processus élémentaires. Les molécules de l'adsorbât sont transportées d'abord au sein de la solution, qui est supposées parfaitement agité, vers la surface externe de la particule à travers le film stagnant qui l'enfourne. Elles

seront alors amenées à traverser le réseau des pores pour enfin s'adsorber sur leurs surfaces [26].

V.5.2.1. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

L'étude de la diffusion interne est définie par la linéarité des courbes q_t en fonction du $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales par le PN sont représentés sur la figure V.38 et V.39.

Les valeurs des constantes de diffusion intra-particulaire K_p à chaque concentration (2 mg/l et 10 mg/l) sont regroupées dans le tableau V.18.

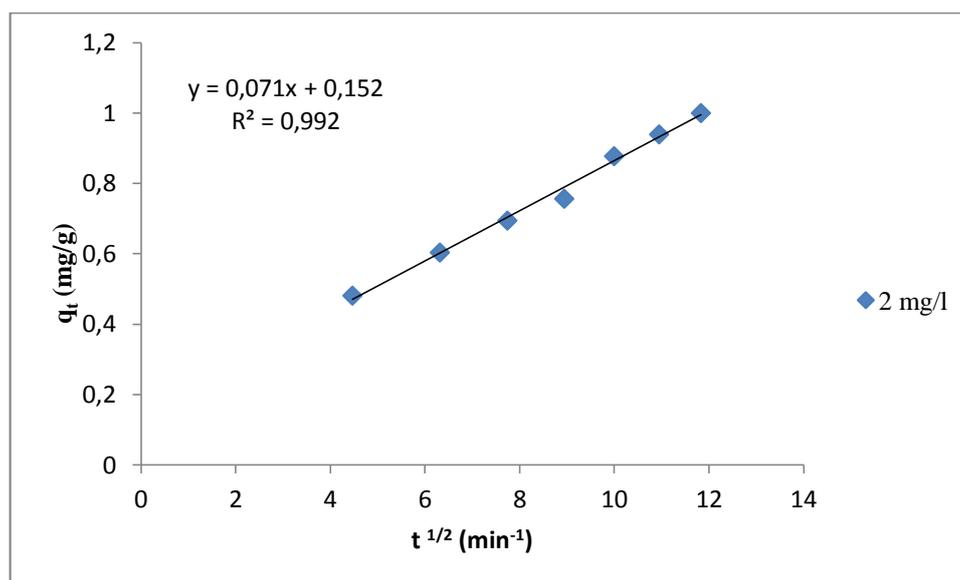


Figure V.38 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour le PN à 2 mg/l

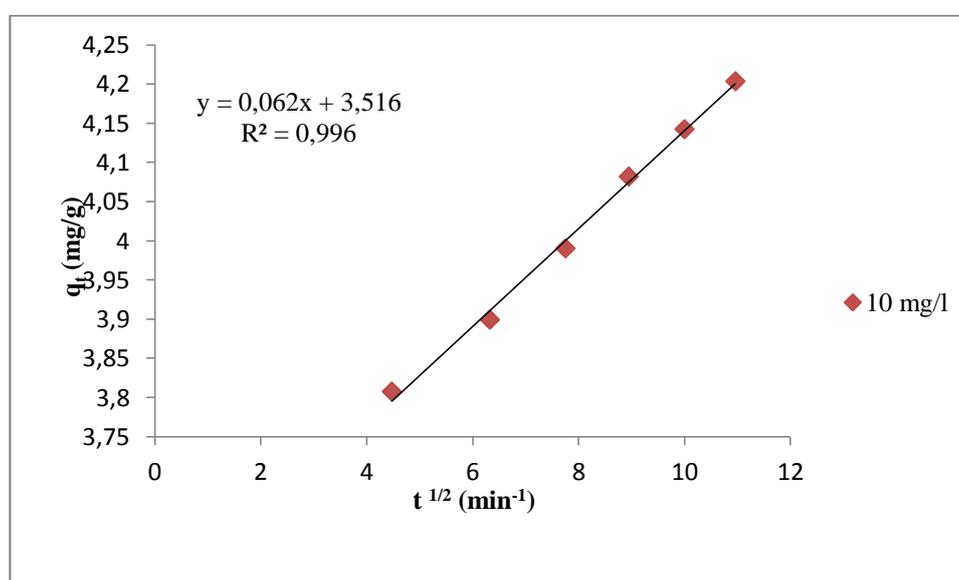


Figure V.39 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour le PN à 10 mg/l

Tableau V.18 : Valeurs des constantes de diffusion calculées pour le PN

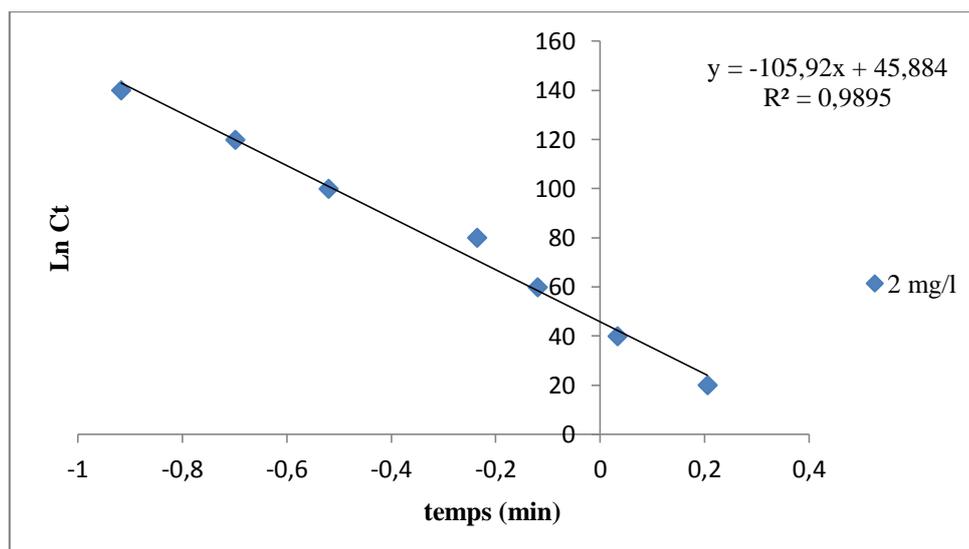
Adsorbant	C ₀ (mg/l)	R ²	K _D (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})
PN	2	0,992	0,071
	10	0,996	0,062

D'après les résultats mentionnés sur le tableau V.4, on remarque que le modèle de diffusion interne décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption du nickel sur le PN à différentes concentrations où les coefficients de régression sont tous proche de l'unité.

V.5.2.2. Modèle de diffusion externe

L'étude de la diffusion externe est définie par la linéarité des courbes $\ln(C_i/C_e)$ en fonction du temps. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales par le PN sont représentés sur la figure V.40 et V.41.

Les valeurs des constantes de corrélations à chaque concentration (2 mg/l et 10 mg/l) sont regroupées dans le tableau V.19.

**Figure V.40** : Représentation graphique selon le modèle de diffusion externe pour le PN à 2 mg/l

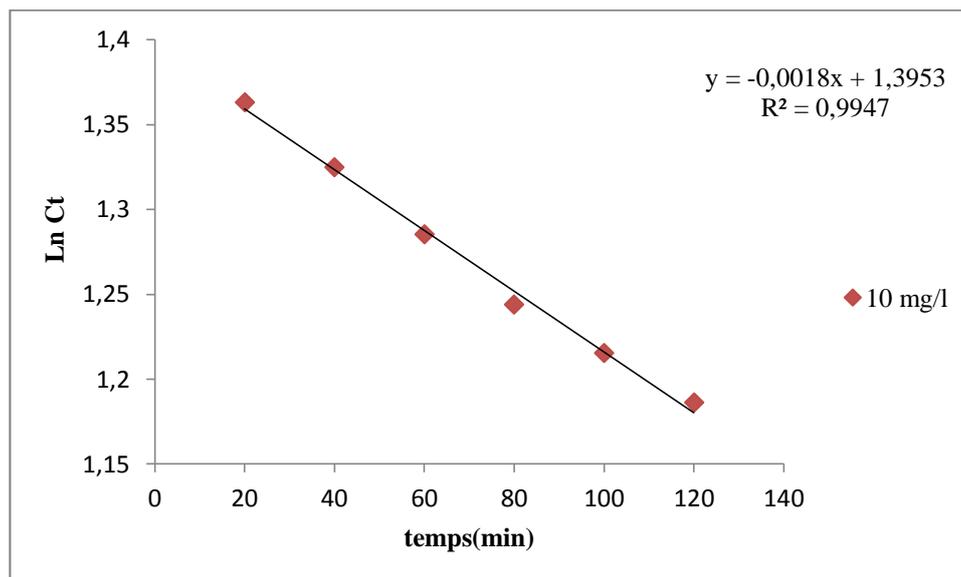


Figure V.41 : Représentation graphique selon le modèle de diffusion externe pour le PN à 10 mg/l

Tableau V.19 : Valeurs des constantes de diffusion calculées pour le PN

Adsorbant	C ₀ (mg/l)	R ²	A/V (cm ⁻¹)	K _f (cm.s ⁻¹)
PN	2	0,989	174	0,61
	10	0,994	174	10 ⁻⁵

On remarque d'après les résultats mentionnés sur le tableau V.19, que le modèle de diffusion externe décrit de manière satisfaisante le processus d'adsorption du nickel sur le PN à différentes concentrations où les coefficients de régression sont tous proche de l'unité.

De ce fait, la cinétique est régie par les deux modes de diffusion à savoir la diffusion interne et externe. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des ions Ni²⁺ sur la surface externe et interne de PN.

V.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats des différentes méthodes d'analyse (DRX, IRTF et BET), des essais d'adsorption, les isotherme ainsi que la cinétique d'adsorption.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude est portée sur l'élimination du nickel par l'apatite synthétique, le phosphate naturel de Djebel Onk et les différentes classes granulométriques FF, FI et FG. L'objectif visé permet d'une part de synthétiser une apatite et d'autre part, d'évaluer l'efficacité de rétention du nickel sur les différents adsorbants.

Dans la première partie de ce mémoire nous avons synthétisé des poudres apatitiques en utilisant la méthode de dissolution/précipitation, et comme précurseur le phosphate naturel beige de Kef Es Sennoun (Tébessa), dans le cadre d'utiliser l'apatite synthétique à rendement massique le plus élevée dans les essais d'adsorption du nickel.

Le phosphate naturel, les différentes classes granulométriques ainsi que l'apatite synthétique ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques d'analyses, les résultats de ces caractérisations, nous ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse par la DRX a montré que
 - Les raies caractéristiques des éléments phosphatés majeurs identifiées (hydroxylapatite, carbonate hydroxylapatite, fluorapatite et carbonate fluorapatite) sont moins intenses dans la tranche fine, grossière et dans le brut que dans la tranche intermédiaire. En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans la fraction fine.
 - Les caractéristiques minéralogiques de l'apatite synthétique montre la présence des éléments phosphatés (carbonate hydroxylapatite, carbonate fluorapatite et hydroxylapatite).
- L'analyse par IRTF a montré que :
 - Les échantillons PN, FF, FG et FI ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite. Toute fois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions hydroxyles OH^- se distingue clairement entre ces échantillons. En effet, les pics caractéristiques des éléments

phosphatés et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans FI, FG, PB que dans le FF, ce qui nous amène à déduire que les FI, FG et PB sont plus riche en phosphate que la FF.

- Toutes les bandes observées de l'APS sont attribuées à des groupements hydroxyle OH^- et aux groupements carbonate apatitique et aux éléments phosphatés.
- L'analyse BET du phosphate naturel et de l'apatite synthétique montre que :
- La surface spécifique de l'apatite synthétique est trois fois plus grande que celle du phosphate naturel.
 - La forme des isothermes d'adsorption-désorption obtenu sur l'adsorbant PN est de type VI d'après la classification de L'U.I.P.A.C

La deuxième partie de ce mémoire est consacré à l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires sur le rendement de rétention du nickel sur le APS, le PN et les différentes classes granulométriques à savoir :

- ✓ La concentration initiale de l'adsorbant.
 - ✓ Le temps de contact.
 - ✓ La masse de l'adsorbant.
- La quantité des ions Ni^{2+} adsorbée sur le PN croit avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Ni^{2+} .
- L'étude de la cinétique d'adsorption de PN a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption situé à 140 min et 120 min pour une concentration initiale en ions Ni^{2+} , 2 et 10 mg/l respectivement.
- Les tests d'adsorption ont révélé que la fixation des ions Ni^{2+} sur les différents types d'adsorbants est sensiblement affectée par la nature de l'adsorbant et les différentes granulométriques de phosphate naturel. La rétention de Ni^{2+} répond à l'ordre suivant :
FF > PN > FG > APS > FI.
- Les mesures des concentrations à l'équilibre pour différentes concentrations initiales en nickel et de la quantité adsorbée en équilibre ont permis de tracer l'isotherme d'adsorption du nickel par le phosphate naturel. Cette dernière est de type L1 selon la classification de Giles et coll, ce qui montre que les molécules du nickel s'adsorbent en horizontale (plat).
- A partir des valeurs expérimentales de la concentration à l'équilibre et de la quantité adsorbée, nous avons pu calculer les différents paramètres des modèles mathématiques

(Langmuir et Freundlich) appliqués aux isothermes d'adsorption sur le PN. Les résultats obtenus ont révélé une corrélation meilleure entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle de Langmuir, comparativement au modèle de Freundlich.

- Le traitement des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation significatif pour le modèle de second ordre, ce qui signifie que l'adsorption est régie par le modèle de second ordre.
- La cinétique est régie par les deux modes de diffusion à savoir la diffusion interne et externe. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des ions Ni^{2+} sur la surface externe et interne de PN.

En guise de perspectives, il nous paraît intéressant de poursuivre la capacité d'adsorption des ions Ni^{2+} par les différents adsorbant (PN, les différentes classes granulométriques et APS) en faisant varier d'autres paramètres susceptibles d'influer sur le processus d'adsorption telle que :

- La température du milieu réactionnel.
- Le pH de la solution.
- Les minerais de phosphate traités par calcination à différente température.
- La taille des adsorbants sur le rendement d'adsorptions des Ni^{2+} .
- Les minerais de phosphate traités par attaque acide.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S.GHALI, « Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux », Mémoire de magister, Université 20 août 1955, Skikda, Algérie, 2008.
- [2] L.AMIROUCHE née OUTIOUA, « Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et de polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », Mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMARI, Tizi-Ouzou, Algérie, 2011.
- [3] S.AZIRI, « Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants », Mémoire de magister en chimie, Université MOULOUD MAMMARI, Tizi-Ouzou, 2012.
- [4] N.HAMOUDA, I.ZOUARI, A.GANNOURI, A.BELLAGI, « Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé », Journal de la société chimique de Tunisie, 2007.
- [5] S.KENNOUCHE, « Adsorption des acides aminés par les phosphates de calcium carbonates du gisements de Djebel Onk », Mémoire de magister, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 2008.
- [6] Di Benedetto.M, Les métaux lourds " Génie des Procédés ", Centre SPIN, Ecole des Mine, Saint-Etienne, 1997.
- [7] Les effets des métaux lourds sur l'environnement.
<http://www.senat.fr/rap/100-2611.pdf>.
- [8] J.BERTHELIN et PAUL-HENRI BOURRELIER, « Contamination des sols par les éléments en trace : les risques et leur gestion », Académie des sciences, Rappel n° 42, Technique et documentation, 1988.
- [9] C.TIFFREAU, « Sorption du Mercure II à L'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation », Thèse de doctorat, Université louis pasteur, Strasbourg, Juin1996.
- [10] R.MOREL, « Les sols cultivés », Lavoisier, Paris, 1996.
- [11] M.DIETRICH, « Les métaux lourds et leurs effets sur la santé », Conférence, Ecole polytechnique de Zurich, 14 main1998.
- [12] N.ZABAT, « Etude de l'adsorption des composés organiques aromatiques sur les aluminosilicates naturels traités », Thèse de magister, Université d'Annaba, 2000.

- [13] R.KOZLOWSK, L.GRABOWSKA. Métaux lourds dans l'environnement, menaces et possibilités de riposte.
www.Chanvre-info.ch.
- [14] S.P SINGH, L.Q.MA, W.G.HARRIS (2001) Heavy metal interactions with clay: sorption and desorption behavior. J. Environ. Qual. 30 : 1961-1968.
- [15] MONIQUE TRADAT-HENRY, « chimie des eaux », Edition Parie, p 77 à 79.
- [16] Juste C. « Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration », ADEM, Angers, 1995.
- [17] Inter-environnement-BXL, « pollution par les métaux lourds », Cahiers de l'environnement n°9, 1992.
- [18] GHODBANE, L NOURI, OHAMDAOUI, M CHIHA. kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, Journal of Hazardous material, page 148-158, Issue 1,21march 2008.
- [19] G.CH APMAN, «Toxicological consideration of heavy metals in the aquatic environment, in toxic materials in the aquatic environment », Orgon state University, WRI, Corvallis, OR, 1978.
- [20] Académie de science. Contamination des sols par les éléments en traces: les risques et leurs gestions, Rapport n°42 Août 1998.
- [21] La pollution par les métaux lourds.
<http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/air/air-maj3-p3-1htm.5> mai 2006.
- [22] GALSOMIES L. Retombées atmosphériques des métaux en France: estimation par dosage dans les mousses, ADEME édition, 1999.
- [23] Jean.L, « Mobilisation du chrome et du nickel à partir des sols contaminés, en présence de complexant : transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia*, Thèse de doctorat, Groupement de recherche Eau Sol Environnement de Limoges, GRESE, 2007.
- [24] Gleason.M, Clinical toxicology of commercial products, 3e Edition, Williams and Williams, Baltimore, MD, 1969.
- [25] Huxstep M.R, (1982), Inorganic contaminant removal from potable water by reverse osmosis, (Task 49AS, Treatment of small community water supplies by reverse osmosis) charlotte Harbor (FL) Water Association, Inc, Progress Report, January 1-March 31,U.S.Environmental.Protection Agency.
- [26] Mckee.J.E,Wolf.H.W, Water quality criteria, 2e Edition. Agency of California, State Water Quality Control Board, 1963.

- [27] Pichard A, Bisson.M, Houeix N, Gay G, « Nickel et ses dérivés », INERIS-Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.
www.ineris.fr.
- [28] James W. Moore, « Inorganic contaminants of surface Water, Research and Monitoring Priorities », Springer-Verlag, New York, 1991.
- [29] Blais, J.F, Dufresne, S, et Mercier, G. (1999). « State of the art of the technological development from metal removal from industrial effluents ». J. Water Sci.
<http://www.erudit.org/revue/rseau/1999/v12/n4/705373ar.pdf>
- [30] Kurniawan, T.A, Chan, G.Y.S, Lo,W.H, et Babel, S. (2006). « Comparison of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals ». Sci. Total Environ.
- [31] Andrus, M.E (2000). « A review of metal precipitation chemicals for metal-finishing application ». Met. Finish.
- [32] FRTR (2005) Federal remediation technologies roundtable
<http://www.frtr.gov>.
- [33] Mirbagheri, S.A ends Hosseini, S.N, « Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse». Desalination, 2004.
- [34] H.SAOULI née KEMECHE, « Etude de l'influence de paramètres opératoires sue le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium », Mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMARI, Tizi-Ouzou, 2005.
- [35] Skoog, West, Holler, « Chimie analytique », 1^{ère} edition deboeck.
<http://www.deboeck.com>.
- [36] Allomay B.J, Heavy metals in soils, Blackie, New York, 368 p.
- [37] C.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} Edition, Alger, (1981).
- [38] W.J.MASSCHELEIN, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition CEBEDOC, Liege, 1996.
- [39] J.C. KRUIHOF et al, Drinking waters production from surface water in the 1990s, J Water SRT-Aqua, vol 43, 2 47-57, 1994.
- [40] Y.RICHARD, Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, Conférence université de Limoges, 1980.
- [41] F.EDLINE, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Edition CEBEDOC, 2^{ème} Edition, Liège, 1992, p.252.

- [42] M.A.Slasli, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale », Thèse de Doctorat, l'université de Neuchâtel, 2002.
- [43] Z.Mehdi, « Etude phénoménologique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile », Mémoire de Magistère, l'université de Annaba, 2003.
- [44] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [45] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principals and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [46] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499-528.
- [47] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla,
- [48] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33-62.
- [49] N.SEGHAIRI, S.ACHOUR, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p306-318, Biskra,1994.
- [50] D.M. RUTHVEN, principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York, 1984.
- [51] Carmen MANOLE C ; Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2007.
- [52] A.Talidi, « Etude de L'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de Doctorat, L'université Mohmammed V-Agdal Rabat, 2006.
- [53] I.Salam, T.J.Bandoz, « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », *journal of Colloid and Interface Science* 264, 37-312 (2005).
- [54] M.Bagance, « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption », *Annal de Chimie Paris*, (2000).
- [55] N.BARKA, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de doctorat, Université IBN ZHOR, AGADIR, Maroc, 2008.
- [56] A. Dabrowski et al, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a Cristal reviews *Chemosphere*», 2005.
- [57] D.BEKKA, « Influence des traitements thermique et chimique sur l'adsorption des polluants organiques par des rejets de phosphates naturels de Djebel Onk », Mémoire de magister, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2012.

- [58] M.O.S.O.Kankou, « Vulnérabilité des eaux des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – Etude en laboratoire du comportement de deux pesticides », Thèse de doctorat, Université Limoges, 2004.
- [59] Etienne, « Adsorption », Technique de l'ingénieur, J 2730, 1988.
<http://www.techniques-ingenieur.fr>
- [60] H.HADDAD et L.SAAL, « Elimination du plomb par adsorption sur le phosphore naturel Algérien », Mémoire de Master, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2011.
- [61] F.Rouquerol, J. Rouquerol and K.Sing, « Adsorption by powders and porous solids » Academic press, 1999.
- [62] M.Richou, « Etude multi échelle des dépôts carbonés dans les tokamaks Tore Supra et TOXITOR », Thèse de Doctorat, Université de Provence, 2007.
- [63] H.Jankowska, A.Swiatkowski and J.Choma, « Active carbon », Military Technical Academy, Warsaw, Poland, 1991.
- [64] F.AIT MERZEG, « Etude de l'influence de matière sur le rendement d'adsorption du phénol sur le charbon actif en suspension », Mémoire de fin d'étude, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2006.
- [65] F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LLEWELLYN, R.DENOYEL et J. ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'ingénieur P1050.
- [66] A. LECLOUX, « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solides poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6ème série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209.
- [67] A.ELABED, « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique », Thèse de doctorat Mohammed V, AGAL, Rabat, Maroc, 2007.
- [68] S.ARRIS, « Etude expérimentale de l'Elimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous Produits de céréales », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2008.
- [69] Alok Mittal, Dipika Kaur, Jyoti Mittal. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from waste water by adsorption over waste materials. Journal of Hazardous Materials, 163 (2009) 568-577.
- [70] Kunquan Li, Xiaohua Wang. Adsorptive removal of Pb (II) by activated carbon Prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. Bioresource Technology, 100 (2009) 2810-2815.

- [71] S.MAHFOUFI, « Conception d'une base de données sur le Minerai de phosphate, application au minerai de phosphate de Djebel Onk Tébessa (Algérie) », Mémoire de fin de cycle, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2006.
- [72] V.Smirnov, « Géologie des minéraux utiles », Edition Mir Moscow, 1988.
- [73] L.Benois, « Roche sédimentaire », Edition Dion, 1975.
- [74] N.Benabdelslam, « Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk Tébessa (Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse de doctorat, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2007.
- [75] N.MALEK née BENABDELSLAM, « Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse de doctorat, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 2007.
- [76] H.Caameley, « Sédimentologie », Edition Dunod, Paris, 1990.
- [77] H. Belayouni, « Etude de la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-Métlaoui (Tunisie), Application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogenèse », Thèse Doctorat, Université, Orléans, 259 p, 1983.
- [78] N.BEZZI, « Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled el Hadba, Djebel Onk (Tébessa) », Thèse de doctorat, Université FARHAT ABBAS-Sétif, 2005.
- [79] S.BOUSBA et L.HASSAINI, « Adsorption d'un colorant organique sur les phosphates naturels de la région de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) », Mémoire de Master, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2010.
- [80] S.MESKI, « Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences », Thèse de doctorat, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2011.
- [81] C.CHAIRAT, « Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques », Thèse de doctorat, Université Toulouse III- PAUL SABATIER, France, 2005.
- [82] P.J.Panteix, « Synthèse et caractérisation de conducteur ioniques à structure apatitique », Thèse de doctorat, Université, Limoges, 2005.
- [83] 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.
- [84] L.D.VISSE, « Les faciès phosphatés », Revue de l'IFP, n° spéciale, 87 p à 98, 1953.

- [85] A.G.Fischer, D.Jerome, « Geochimistry of minerals phosphorus, environmental phosphorus handbook », John Wiley and Sons, New-York, London, Sydney, Toronto, 1973.
- [86] L.EL HAMMARI, « Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption », Thèse de Doctorat, Université Mohammed V AGDAL de Rabat, Maroc, 2007.
- [87] Z.BALLA et N.KADIM, « Elaboration d'Hydroxyapatite à partir de phosphate noir (Tébessa) », Mémoire de fin de cycle, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 2011.
- [88] R.Dumon, « Le phosphate et les composés phosphatés, propriétés, Utilisations », Les objectifs scientifique de demain, 6, Masson éditeur, Paris, 168 p, 1980.
- [89] F.BOUDARHEM, « Contribution à l'étude de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur fermé (R.A.F) », Mémoire de Magister, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 2007.
- [90] F.AIT MERZAG, « Valorisation des rejet de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse », Mémoire de Magister, Université A.MIRA, Bejaia, Algérie, 2009.
- [91] M.BERTOLUS et M.DEFRANCESCHI, « Les apatites : des phosphates naturels », Techniques de l'ingénieur.
<http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/les-apatites-des-phosphates-naturels-af6610/>.
- [92] Ibn Kafka, « Phosphate : l'Algérie lorgne vers le Maroc », El Watan 9 janvier 2012.
<http://ibnkafkasobiterdicta.wordpress.com/2012/01/10/phosphates-lalgerie-lorgne-vers-le-maroc/>.
- [93] Généralité sur les phosphates
<http://gisements-phosphates-maroc.wikispaces.com/G%C3%A9neralit%C3%A9>.
- [94] Le phosphore dans le système sol-plante
<http://www.fao.org/docrep/007/y5053f/y5053f05.htm>.
- [95] N.Benabdelslam, « Influence de la composition chimique et minéralogique du phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) sur le procédés de traitement », Mémoire de Magister, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 2001.
- [96] M.HESSE, H.MEIER et B.ZEEH, « Méthodes spectroscopique pour la chimie organique », Edition Masson, 1997.
- [97] Aude Bombard, « Résine Nickel », EICHROM ENVIRONMENT, N°10, Septembre 2007.

- [98] B.HAMANI et L.ARROUDJ, « Etude et analyse physico-chimique du minerai de phosphate produit marchand du complexe phosphaté de Djebel-Onk », Mémoire de fin d'études, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 1999.
- [99] F.BOUDEFOUA et A.MEKHMOUKHEN, « Valorisation la production d'un ciment des rejets de phosphate carbonaté de Kef Es Sennoun (Tébessa) dans CPA », Mémoire de fin d'études, Université A.Mira, Bejaia, Algérie, 2009.
- [100] L.pesant, « Elaboration d'un nouveau système catalytique a base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issus des automobile a moteur Diesel », Thèse de Doctorat, Université de Louis-Pasteur, 2005.
- [101] S. KORICHI, A.ELIAS, A. MEFTI, «Characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation», Applied Clay Science 42 (2009) 432-438.
- [102] Roger Gerver, « Les phosphates et l'agriculture », DUNOD, Paris, 1970.
- [103] D.F.CARTER, « Spectroscopic Studies of Vanadium and Chromium in Crystalline and Amorphous Matrices », These PHD, Florida State University, 2003.

Annexes

Figure : Tableau périodique

IA																		VIII																	
1	1																	2																	
	H																	He																	
	1,0079																	4,00260																	
2	3	4																	5	6	7	8	9	10											
	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne											
	6,94	9,01218																	10,81	12,011	14,0067	15,9994	18,998403	20,17											
3	11	12																	13	14	15	16	17	18											
	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar											
	22,98977	24,305																	26,98154	28,0855	30,97376	32,06	35,453	39,948											
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36																	
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																	
	39,0983	40,08	44,9559	47,90	50,9415	51,996	54,9380	55,847	58,9332	58,71	63,546	65,38	69,735	72,59	74,9216	78,96	79,904	83,80																	
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																	
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																	
	85,467	87,62	88,9059	91,22	92,9064	95,94	98,9062	101,07	102,9055	106,4	107,868	112,41	114,82	118,69	121,75	127,60	126,9045	131,30																	
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																	
	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																	
	132,9054	137,33	138,9055	178,49	180,947	183,85	186,207	190,2	192,22	195,09	196,9665	200,59	204,37	207,2	208,9804	(209)	(210)	(222)																	
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110																									
	Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn																									
	(223)	226,0254	(227)	(260)	(260)	(263)	(267)																												
Série des Lanthanide		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																				
		140,12	140,9077	144,24	(145)	150,4	151,96	157,25	158,9254	162,50	164,9304	167,26	168,9342	173,04	174,96																				
Série des Actinides		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																				
		232,0381	231,0359	238,029	237,0482	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(257)	(258)	(259)	(260)																				

Dosage du nickel par spectrophotométrie

Courbe d'étalonnage du nickel

La gamme colorimétrique sera effectuée à partir d'une solution étalon 0,1 g/l de nickel que l'on diluera 10 fois au moment de l'emploi.

La coloration est obtenue par action de diméthyleglyoxime (DMG) en milieu oxydant. La diméthylglyoxime $C_4H_8N_2O_2$ (ou H_2DMG) forme avec l'ion nickel Ni^{2+} , un complexe rouge insoluble ($Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$) dans l'eau d'après la réaction suivante [97]:

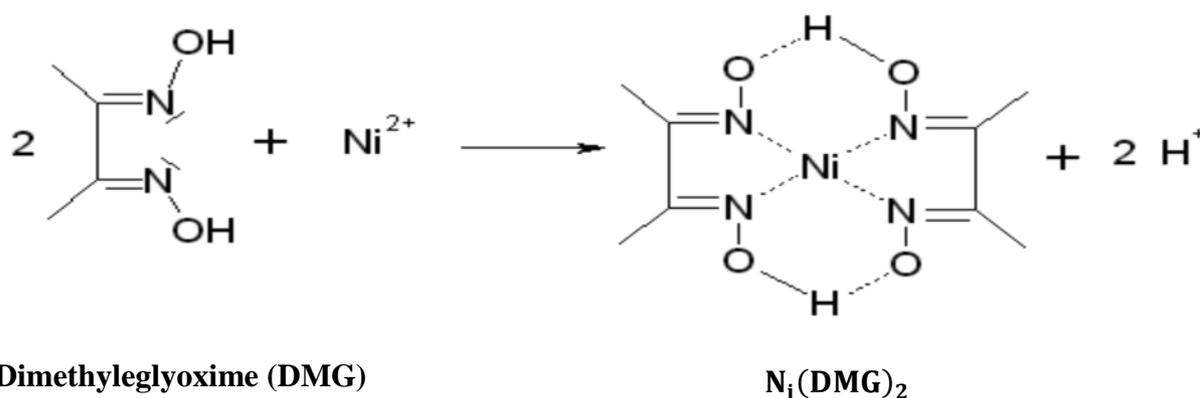


Figure 1 : Réaction de DMG avec le Ni^{2+} [97]

Le tableau suivant résume le protocole expérimental utilisé pour le dosage des ions Ni^{2+} [34]:

Fioles 100 ml	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄
Solution à 0,01 g/l de nickel	0	5	10	15	20
Solution de diiode à 0,1 mol/l	Ajouter goutte à goutte jusqu'à teinte jaune (commencer par F ₄ et mettre la même quantité dans toutes les fioles)				
	Attendre 10 min				
NH ₃ dilué à 1/3	Verser jusqu'à décoloration, puis ajouter 10 ml en excès dans chaque fiole				
DMG à 10 g/l dans l'éthanol	10 ml				

Compléter à 100 ml avec de l'eau distillé et attendre 15 min pour les mesures à 464 nm. La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure 2.

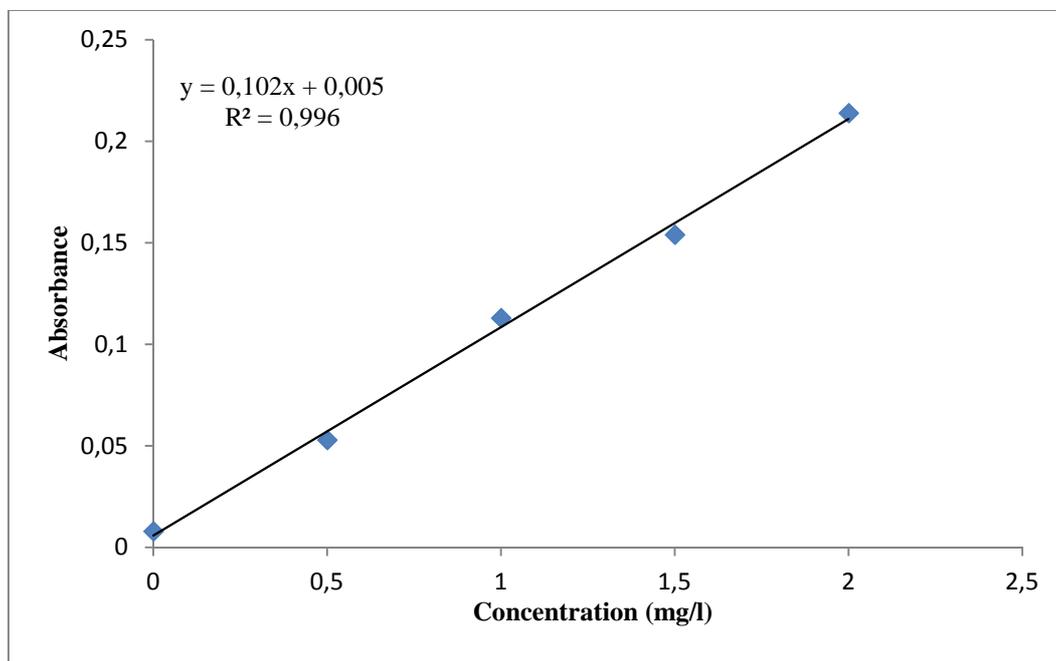


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de nickel

III. Analyse chimique des différentes fractions granulométrique et des apatites synthétiques

III.1. Analyse de P_2O_5 par spectrophotométrie UV

III.1.1. Etalonnage

- **Préparation des étalons**

Les solutions étalons sont préparées à l'aide de phosphate monoammoniaque ($NH_4H_2PO_4$) ou manopotassique (KH_2PO_4) préalablement séché dans l'étuve à la température de $105^\circ C$ pendant 2 heures.

Constituer une solution mère en introduisant 32.417 grammes de phosphate monoammoniaque ou 38.348 grammes de phosphate manopotassique dans une fiole jaugée de 1000 ml.

Après dissolution, compléter au volume 1 ml de la solution mère contenant 20 mg d'anhydride phosphorique [98].

Préparer six solutions étalons à l'aide de la solution mère conformément au tableau suivant :

Tableau 1 : Préparation des solutions étalon

Solution étalon d'indice	Volume de la solution étalon en ml	Eau distillée
T ₀	0	Compléter jusqu'à 500 ml
T ₁	5	Compléter jusqu'à 500 ml
T ₂	10	Compléter jusqu'à 500 ml
T ₃	15	Compléter jusqu'à 500 ml
T ₄	20	Compléter jusqu'à 500 ml
T ₅	25	Compléter jusqu'à 500 ml

- **Remarque**

Le développement de la coloration des solutions à analyser et des solutions étalons doit être effectué au même moment et dans les mêmes conditions. Il importe donc de préparer en même temps du développement soient bien les mêmes et que les conditions de température ne diffèrent pas [98].

III.1.2. Mode opératoire

Prélever 5 ml de chacun des solutions étalon et introduire ces prélèvements dans des fioles jaugées contenant déjà 25 ml de réactif vanadomolybrique. Compléter au volume avec de l'eau distillé. Effectuer l'analyse au spectrophotomètre UV à une longueur d'onde de 310 nm, au moins 30 min et au plus 40 min après la mise à volume [98].

Les résultats des absorbances des solutions étalons sont exprimés sur le tableau suivant :

Tableau 2 : Absorbance des solutions étalon

N° d'étalon	1	2	3	4	5
Absorbance	0,278	0,466	0,567	0,716	0,850
Concentration en mg de P ₂ O ₅	1	2	3	4	5

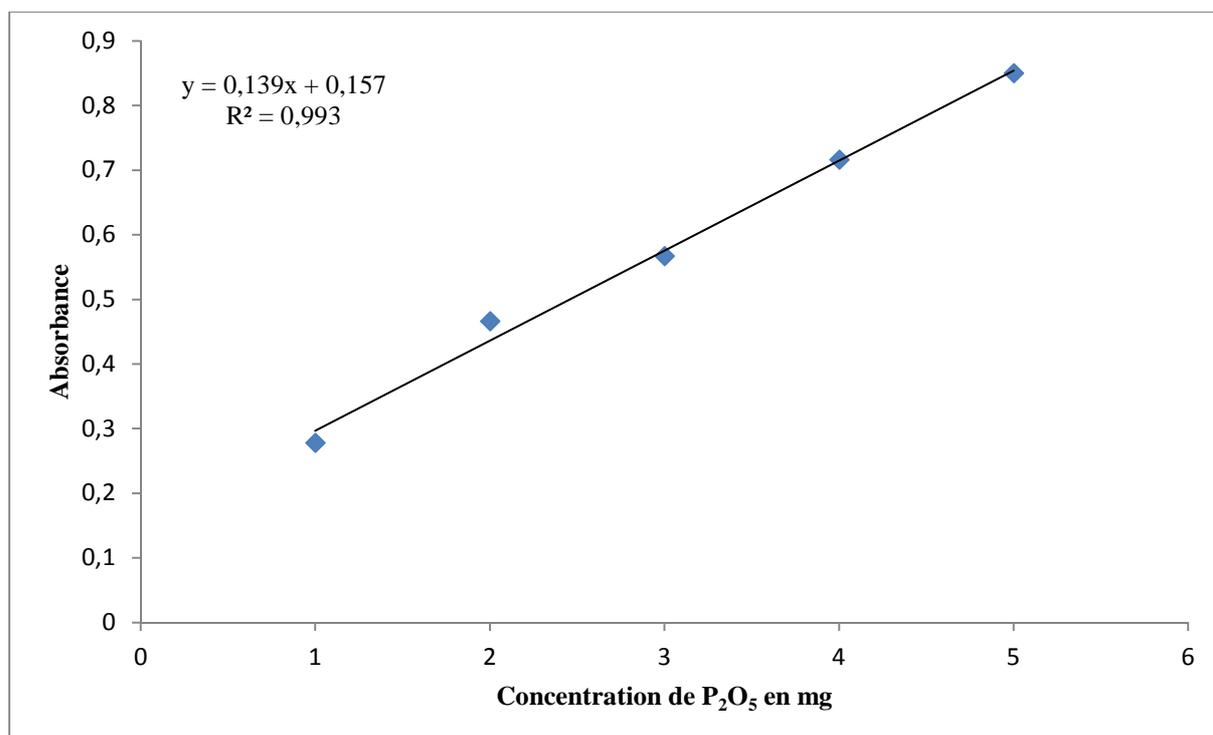


Figure : Courbe d'étalonnage de P₂O₅

III.1.3. Dosage de P₂O₅

Le phosphore se trouve dans le phosphate naturel sous forme d'ions PO₄²⁻. Il est dosé par différentes méthodes et les résultats sont exprimés en pourcentage d'anhydride phosphorique P₂O₅ [98].

1. Principe

Les ions orthophosphoriques forment avec les vanadiques et molybdiques un complexe phospho-vanado-molybdique jaune qui fera l'objet du dosage spectrophotométrique.

2. Réactifs utilisés

- ✓ Réactif vanado-molybdique (vanado-molybdate d'ammonium).
- ✓ Acide nitrique.
- ✓ Solution étalon d'anhydride phosphorique.

3. Matériel utilisés

- ✓ 03 fioles jaugées à 200 ml.
- ✓ 05 fioles jaugées à 100 ml.
- ✓ 01 fiole jaugée à 500 ml.
- ✓ Une pipette de 10 ml.
- ✓ Une pipette de 25 ml.
- ✓ Une éprouvette de 50 ml.
- ✓ Un bécher de 100 ml.
- ✓ UN verre de montre.
- ✓ Une balance.
- ✓ Une plaque chauffante.
- ✓ Un spectrophotomètre UV.
- ✓ Une étuve réglée à 110°C.

4. Préparation des réactifs

a) Réactif vanado-molybdique

Mélanger dans l'ordre et proportions égales les 03 solutions suivantes [98]:

▲ Solution A

Préparer 2000 ml d'une solution contenant un (01) volume d'acide nitrique et 02 volumes d'eau distillée.

▲ Solution B

Dissoudre 5 g de vanadates d'ammonium (NH_4VO_3) dans environ 500 ml d'eau distillée bouillante, ajouter 40 ml d'acide nitrique et compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée, après refroidissement.

▲ Solution C

Dissoudre 100 g de molybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}, 4 \text{ H}_2\text{O})$ dans 1500 ml environ d'eau distillée chaude, compléter à 2000 ml avec de l'eau distillée après refroidissement.

b) Solution d'attaque (mise en solution)

Dans un bécher de 100 ml préalablement rincé à l'eau distillée, on prend 1 g de l'échantillon auquel on ajoute 5 ml d'eau distillée et 30 ml d'acide perchlorique.

On couvre le bécher d'un verre de montre et on porte le tout sur une résistance réglée à un chauffage doux pendant 45 min.

Après dissolution totale, laisser refroidir pendant environ une heure, filtrer sur papier filtre dans une fiole de 500 ml et ajuster au volume [98].

III.1.4. Dosage

Introduire 5 ml de la solution d'attaque dans une fiole jaugée de 100 ml contenant déjà 25 ml du réactif vanado-molybdique et compléter au volume avec de l'eau distillée. Effectuer la mesure au spectrophotomètre à 310 nm au moins 30 nm au plus 40 nm après la mise à volume [98].

Relever l'absorbance et calculer les concentrations à l'aide de la courbe d'étalonnage.

Les résultats des dosages en P_2O_5 obtenus pour les différentes apatites préparés et les classes granulométriques sont portés sur les tableaux Tableau AI.3 et Tableau Annexe.4 respectivement :

Tableau 3 : Les teneurs en P_2O_5 pour les différentes apatites synthétisés

Apatite	APS ₁₁	APS ₂₁	APS ₃₁	APS ₃₂	APS ₃₃
Absorbance	0,590	0,489	0,620	0,491	0,494
Teneur en P_2O_5	31,07	23,82	33,32	23,39	24,18

Avec :

- ✓ APS₁₁ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(\text{agitation})}=1\text{h}$ et $t_{(\text{maturation})}=1\text{h}$.
- ✓ APS₂₁ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(\text{agitation})}=2\text{h}$ et $t_{(\text{maturation})}=1\text{h}$.
- ✓ APS₃₁ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(\text{agitation})}=3\text{h}$ et $t_{(\text{maturation})}=1\text{h}$.
- ✓ APS₃₂ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(\text{agitation})}=3\text{h}$ et $t_{(\text{maturation})}=2\text{h}$.
- ✓ APS₃₃ : poudres d'apatite synthétique à $t_{(\text{agitation})}=3\text{h}$ et $t_{(\text{maturation})}=3\text{h}$.

Tableau 4 : Les teneurs en P_2O_5 pour les différentes classes granulométriques

Classes granulométriques (μm)	>500	-500+125	<125
Absorbance	0,573	0,652	0,512
Teneur en P_2O_5	29,85	35,53	25,47

- **Expression des résultats**

La teneur de phosphate anhydride phosphorique est donnée par [98]:

$$\% P_2O_5 = m \cdot \frac{1}{100} \cdot D \cdot \frac{100}{E} = \frac{m \cdot D}{10 \cdot E}$$

$$\% Ca_3P_2O_8 = \% P_2O_5 \cdot 2.185$$

▲ **E** : La masse de la prise d'essai (gramme).

▲ **D** : Le facteur de dilution.

▲ **m** : la masse (milligramme) d'anhydride phosphorique dans le volume V.

On a :

- **E** = 1 g
- **D** = 100
- $\% P_2O_5 = 10 \cdot m$
- $\% Ca_3P_2O_8 = 21.85 \cdot m$

Tableau 1: La liste des éléments phosphatés [90]

Référence	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-003-0727	Apatite	$\text{Ca}_5(\text{F,Cl})\text{P}_3\text{O}_{12}$	4, 32
00-004-0697	Carbonate-Apatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3\text{OH})_6(\text{OH})_2$	4, 12, 20
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, 2, 10, 11, 12, 15, 21, 23
00-019-0272	Carbonate-Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$	6, 7, 10, 12, 21
00-021-0145	Carbonate-Hydroxylapatite Fluorine	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})\text{F}$	2, 12
00-012-0263 00-002-0851 00-024-0214 00-027-0074 00-033-0271	Chlorapatite	$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$	23, 29, 33, 37, 41
00-001-1011	Chloroapatite	$\text{Ca}_{10}\text{Cl}_2(\text{PO}_4)_6$	32
00-018-0303	Phosphate hydrate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	4, 25
00-035-0496	Fluorapatite	$(\text{Ca,Fe})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl})$	12, 23
00-012-0261	Fluorapatite	$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	4, 10, 27
00-015-0876 00-034-0011	Fluorapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	4, 6, 20, 27, 32
00-002-0845	Fluorapatite	$\text{CaF}_2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$	2, 4, 11, 15, 21, 25, 26, 28, 32
00-035-0357	Graftonite	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	6, 8, 10, 18, 21, 22, 25, 26
00-024-0033 00-009-0432	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	4, 6, 18, 20, 27
00-003-0747	Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	4, 10, 20, 25, 32, 39
00-001-0941	Oxyde de phosphate de calcium	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	12, 16, 19, 26, 40

Tableau 2: La liste des éléments de la gangue [90]

Référence	Nom	Formule chimique	Numéro de pic
00-033-0282	Ankérite	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$	8, 11, 34
00-036-0399	Berdigite	$\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$	3, 10, 13, 17, 18, 19, 24, 26, 27, 29
00-005-0586 00-024-0027 00-047-1743	Calcite	CaCO_3	3, 22, 29, 34, 37
00-019-0421	Deerite	$\text{Fe}_6(\text{Fe},\text{Al})_3\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_5$	1, 15, 16, 19, 22, 28, 37
00-011-0078 00-036-0426	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2, 8, 9, 16, 18, 24, 39
00-001-0942	Dolomite	$\text{CaO MgO } 2(\text{CO}_2)$	16, 19, 30, 32, 39
00-034-0517	Dolomite,ferroan	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$	16, 18, 19, 30, 32, 35
00-004-0864 00-035-0816	Fluorite	CaF_2	21
00-017-0445	Calcium Silicate (Hatrurite)	Ca_3SiO_5	4, 7, 10, 11, 12
00-005-0490 00-033-1161 00-046-1045	Quartz	SiO_2	5, 14
00-009-0351	Larnite	Ca_2SiO_4	6, 7, 14, 16, 19, 29, 34, 38,40
00-035-0591	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	6, 11, 14, 17, 22
00-019-0926	Microcline	KAlSi_3O_8	10, 12, 13, 17, 24, 26
00-011-0686	Norbergite	$\text{Mg}_3\text{SiO}_4\text{F}_2$	27
00-033-0664	Hematite	Fe_3O_3	29
00-002-0056	Argile (illite)	$(\text{KAlSi}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$	4, 13, 31, 32
00-021-0816 00-033-0311	Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6, 10, 13, 24, 31, 34, 36
00-005-0099 00-020-0688	Palygorskite	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	32

V.1. Les résultats obtenus par BET des isothermes d'adsorption-désorption par le gaz d'azote pour le phosphate naturel et l'apatite synthétique

Tableau 1 : Isotherme d'adsorption et désorption par le gaz d'azote de phosphate beige brut de kef Es Sennoun

P/P ₀	V _{ads} (cm ³ /g)
0,047756	2,7369
0,100627	3,7779
0,147099	4,6644
0,195833	5,6212
0,24427	6,5996
0,29347	7,6203
0,342191	8,6745
0,392215	9,7931
0,449075	11,1149
0,492285	12,1581
0,548033	13,5975
0,589831	14,6824
0,645435	16,2014
0,696356	17,6744
0,740252	19,1691
0,79417	21,146
0,84418	23,191
0,889115	25,1255
0,947108	27,7792
0,985546	32,054
0,92268	27,1705
0,867615	25,1774
0,795914	23,0037
0,736085	21,1912
0,672989	19,2086
0,609057	17,1657
0,54387	15,2904
0,48069	13,1156
0,41183	10,2722
0,354399	8,8234
0,289503	7,3377
0,227141	5,9454
0,163368	4,5556
0,100034	3,1827

Tableau 2 : Isotherme d'adsorption et désorption par le gaz d'azote de l'apatite synthétique

P/P ₀	V _{ads} (cm ³ /g)
0,059836	18,1202
0,114742	20,1759
0,185529	22,592
0,252001	24,9697
0,317488	27,513
0,384269	30,3326
0,449043	33,2906
0,521104	36,9526
0,586042	40,721
0,649666	45,1345
0,722419	51,8006
0,784484	59,3101
0,850736	74,893
0,918254	111,6169
0,988314	194,5159
0,928962	192,2666
0,866347	137,572

V.2. Test permettant de vérifier la cohérence des résultats obtenus

P/P_0	$V_{ads} (1- P/P_0)$
0,047756	2,606196604
0,100627	3,397741257
0,147099	3,978271424
0,195833	4,52038354
0,24427	4,987515708
0,29347	5,383970559
0,342191	5,706164171
0,392215	5,952099284
0,449075	6,123476283
0,492285	6,172849742
0,548033	6,145621283
0,589831	6,022265326
0,645435	5,744449391
0,696356	5,366725514
0,740252	4,979135387
0,79417	4,35248118
0,84418	3,61362162
0,889115	2,786041068
0,947108	1,469297446
0,985546	0,463308516
0,92268	2,10082306
0,867615	3,333110099
0,795914	4,694733118
0,736085	5,592675548
0,672989	6,281423495
0,609057	6,710810255
0,54387	6,974410152
0,48069	6,811062236
0,41183	6,041799874
0,354399	5,696395863
0,289503	5,213413837
0,227141	4,594955899
0,163368	3,811360739
0,100034	2,864321788

P/P_0	$V_{ads} (1- P/P_0)$
0,059836	17,03595971
0,114742	17,86087688
0,185529	18,40052883
0,252001	18,67731063
0,317488	18,77795266
0,384269	18,67672213
0,449043	18,3416891
0,521104	17,69645233
0,586042	16,85678372
0,649666	15,81214992
0,722419	14,37886235
0,784484	12,78227551
0,850736	11,17882875
0,918254	9,124235107
0,988314	2,273112807
0,928962	13,65823473
0,866347	18,38691052

V.3. Les valeurs de l'épaisseur de la couche monomoléculaire données par Harkins-Jura

- Formule de Harkins-Jura [102]

$$t \text{ (nm)} = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right)^{0,5}$$

Tableau 3 : Valeurs de l'épaisseur de la couche mono moléculaire de gaz d'azote adsorbé de phosphate beige brut

t (nm)	V _{ads} (cm ³ /g)
0,32132439	2,7369
0,368315	3,7779
0,40183899	4,6644
0,43418369	5,6212
0,46531703	6,5996
0,4969736	7,6203
0,52910337	8,6745
0,56356995	9,7931
0,60542244	11,1149
0,639784	12,1581
0,68842339	13,5975
0,72896418	14,6824
0,79002697	16,2014
0,85546154	17,6744
0,92186434	19,1691
1,02144807	21,146
1,14044274	23,191
1,28260215	25,1255
1,55846032	27,7792
1,86265275	32,054

Tableau 4 : Valeurs de l'épaisseur de la couche mono moléculaire de gaz d'azote adsorbé de l'apatite synthétique

t (nm)	V _{ads} (cm ³ /g)
0,333606689	18,1202
0,378937427	20,1759
0,427475514	22,592
0,470267581	24,9697
0,51267456	27,513
0,557968144	30,3326
0,605397901	33,2906
0,66424371	36,9526
0,725119986	40,721
0,795075689	45,1345
0,89356957	51,8006
1,001734633	59,3101
1,158681797	74,893
1,403350094	111,6169
1,891439351	194,5159

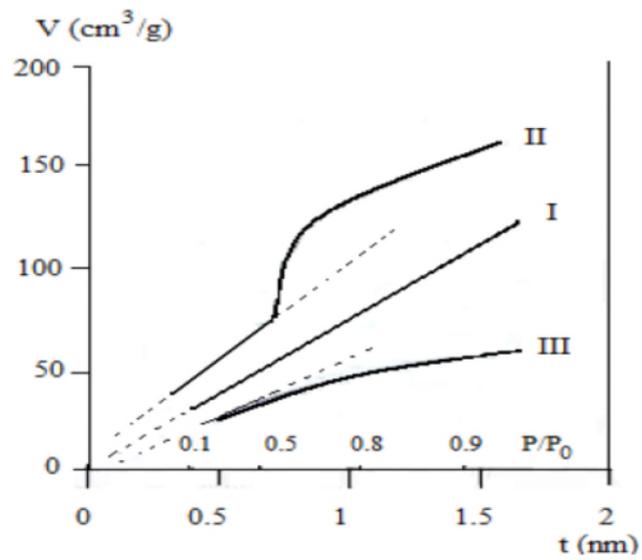


Figure : Les trois formes possibles du diagramme-t les plus rencontrées pour l'adsorption de l'azote sur les solides [102]

Résumé

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des adsorbants à bas coûts alternatifs aux matériaux habituellement mis en œuvre (charbon actif, polymères, les zéolites, la silice,) dans les traitements de l'eau usée. Des travaux récents ont identifié l'importance des propriétés d'échange ionique des apatites dans différents domaines.

L'utilisation de quelques paramètres influant sur la capacité d'adsorption des ions Ni^{2+} pour des différents adsorbants à savoir : apatite synthétique, phosphate naturel et différentes classes granulométriques (fraction fine $<125\mu\text{m}$, fraction intermédiaire [$+125-500\mu\text{m}$] et fraction grossière $>500\mu\text{m}$), ont montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximale de 80.41% en ions Ni^{2+} pour une concentration initiale 10 mg/l, temps optimal de 120 minute et masse optimale 180 mg pour la fraction fine.

L'isotherme d'adsorption a montré que l'isotherme est de type L1, de modèle Langmuir et l'étude de la cinétique d'adsorption est du deuxième ordre, pour les minerais de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa).

Mots clés : Adsorption, Nickel, Phosphate naturel, Optimisation.

Abstract

In recent years, much research has been conducted to find alternative low-cost adsorbent materials usually used (activated carbon, polymers, zeolites, silica ...) in the treatment of waste water. Recent work has identified the importance of ion exchange properties of apatite in various fields. The use of some parameters affecting the adsorption capacity of Ni^{2+} ions for different adsorbents namely synthetic apatite, rock phosphate and different size classes (fine fraction $<125\mu\text{m}$, intermediate fraction [$125-500\mu\text{m}$] and coarse fraction $>500\mu\text{m}$) showed that the optimal conditions for obtaining a maximum removal rate of 80.41% for Ni^{2+} ions for an initial concentration 10 mg/l, which is ideal time to 120 minutes and 180 mg maximum mass for fine fraction. The adsorption isotherm showed that the isotherm is L1 type Langmuir model and the study of the adsorption kinetics is second order for natural phosphate ores Djebel Onk (Tébessa).

Key words: Adsorption, Nickel, rock Phosphate, Optimization.