

Université A. MIRA – Bejaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Mémoire de fin d'étude

Présenté par :

- KHELOUFI Lamia
- KHIMOUZI Ferhat

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

Spécialité : Chimie Analytique.

Thème :

**Élimination des colorants par des rejets de phosphate naturel de
Djebel Onk en utilisant la technique d'adsorption : Etude
bibliographique.**

Soutenu le : 17/ 10 / 2020

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BARKA Fatiha	Chimie	Présidente
BENKHOUDJA Zahra	Chimie	Examinatrice
BEZZI Nacer	Chimie	Encadreur

2019-2020

Remerciements

En premier lieu, nous remercions Dieu tout puissant pour la santé, le courage et la patience qu'il nous a donné pour mener ce travail.

Nous tenons très sincèrement à remercier notre enseignant, qui nous a encadrés dans cette étude dans le cadre de la préparation du projet de fin d'études, M^r N. Bezzi, pour l'opportunité qui nous a été donnée de travailler sur ce sujet et la confiance qui nous a été accordée, il nous a apporté l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral, on souhaite lui exprimer nos sincères et respectueuses reconnaissances.

Ce témoignage et ces remerciements vont aussi à tous les enseignants qui ont assuré notre formation dans la spécialité chimie analytique, notamment M^{me} Z. Benkhoudja, qui nous a été un guide tout au long du semestre, les nombreuses qualités et compétences dont vous avez su nous faire profiter. Grâce à vous on a beaucoup appris.

Nous remercions les membres du jury, d'avoir accepté d'évaluer notre travail.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, qui nous ont encouragés et soutenus.

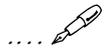
Dédicaces

Je dédie ce travail à :

A mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi, pour leurs encouragements et leurs soutiens inconditionnels.

A mon seul et unique meilleur ami, pour sa patience, ses judicieux conseils qui ont contribué à alimenter ma réflexion, son soutien et son encouragement a été d'une grande aide.

A tous ceux et celles qui me sont chers...



Lamia



Dédicaces

A mes parents, qui m'ont toujours soutenu.

A ma sœur et mes frères ainsi que leurs familles ;

A tous ceux et celles qui nous sont chers.



Ferhat



Liste des figures

Figure II.1 : structure du colorant azoïque	12
Figure II.2 : structure du colorant triphénylméthane	13
Figure II.3 : structure du colorant xanthine	13
Figure II.4 : structure du colorant phtalocyanime	14
Figure III.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux....	29
Figure III.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....	32
Figure III.3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.....	34
Figure III. 4. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich	36
Figure IV.1 : Carte de situation géographique et géologique des gisements de phosphate de la région de Djebel-Onk (mzaghache et al, 2000).....	51
Figure 1 : Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	62
Figure 2 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage	63
Figure 3 : Schéma d'adsorption spectroscopie atomique	66
Figure 4 : Principe fonctionnement du système ATG	67
Figure 5 : Principe fonctionnement du système ATD	68
Figure 6 : Schéma représentatif du principe de fonctionnement du système DSC	68

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique	8
Tableau II.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.....	11
Tableau II.2 : Types de traitement des colorants.....	21
Tableau III.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et la chimisorption.....	28
Tableau IV.1 : Production et réserves mondiales par pays de phosphate naturel en 2014.....	49
Tableau IV.2 : Composition minéralogique du minerai brut	54
Tableau IV.3 : Composition chimique du minerai brut exprimée en oxydes	55

Liste des abréviations

Symboles latins

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg.g^{-1}).

C : Concentration molaire (mol/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

C_{eq} : Concentration à l'équilibre (mg/L).

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L).

K_1 : Constante de vitesse du modèle de 1er ordre (min^{-1}).

K_2 : Constante de vitesse du modèle de 2ème ordre ($\text{g. mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

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

K_f : Coefficient de diffusion externe (cm.s^{-1}).

K_F : Constante de Freundlich

K_L : Constante de Langmuir (L/g).

K_d : Coefficient de distribution.

m : Masse d'adsorbant (g).

M : Masse molaire (g/mol).

Q_e : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

q_e : Quantité adsorbé de soluté par unité de masse du solide à l'équilibre (mg/g).

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbat fixé à l'instant t (mg/g).

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

t : Temps (min).

T : Température ($^{\circ}\text{C}$ ou K).

V : Volume de la solution (L).

Liste des abréviations

Symboles grecs

ΔH° : Variation de l'enthalpie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ΔS° : Variation de l'entropie standard ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

ε : Coefficient d'absorption ($\text{L}/\text{mol}\cdot\text{cm}$)

θ : Angle d'incidence des rayons X.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm).

ω : Vitesse d'agitation (trs/min).

Sigles

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

DRX : Diffraction des Rayons X.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

MES : Matières En Suspension.

pH : Potentiel Hydrogène.

PN : Phosphate Naturel.

SPG : Sous-produits de chloration.

B.P.L. : bone phosphate of lime

T.P.L. : triphosphate of lime

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction..... 1

Synthèse bibliographique

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA POLLUTION

I.1.INTRODUCTION	5
I.2. HISTORIQUE.....	5
I.3. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE	5
I.4.La pollution de l'eau	6
I.5.Classification de la pollution de l'eau	6
I.5.1.pollution domestique	6
I.5.2. pollution industrielle.....	6
I.5.3. pollution agricole	7
I.6. LES PRINCIPAUX POLLUANTS DES EAUX.....	7

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES COLORANTS

II.1.INTRODUCTION	10
II.2.HISTORIQUE	10
II. 3. CLASSIFICATION DES COLORANTS	11
II.3.1.Classification chimique	11
II.3.2 Classification tinctoriale	14
II.4.POLLUTION PAR LES COLORANTS	17
II.5.TOXICITE DES COLORANTS SYNTHETIQUES	17
II.6.DANGERS DES EFFLUENTS INDUSTRIELS	19
II.6.1. Cas évidents	19
II.6.2.Les dangers à long terme	20
II.7.TRAITEMENT DES COLORANTS	21
II.7.1.Traitements biologiques	21
II.7.2.Méthodes chimiques.....	22
II.7.3.Méthodes physiques	23
II.7.4.Traitements physico-chimiques	24

CHAPITRE III : THEORIE DE L'ADSORPTION

III.1. INTRODUCTION.....	26
III.2.HISTORIQUE.....	26
III.3. PHENOMENE D'ADSORPTION	26

III.4.LES DIFFERENTS TYPES D'ADSORPTION	26
III.4.1.L'adsorption physique.....	27
III.4.2.L'adsorption chimique	27
III.5.DESCRPTION DU MECANISME D'ADSORPTION	29
III.6.PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	29
III.6.1. La nature de l'adsorbant.....	30
III.6.2 La nature de l'adsorbat.....	30
III.6.3 Les conditions opératoires.....	30
III.7.MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	30
III.7.1.Classification des isothermes d'adsorption	31
III.7.1.1. Classification de Gilles	32
III.7.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C	33
III.8.MODELISATION DE L'ADSORPTION.....	35
III.8.1.Le modèle de Freundlich	35
III.8.2.Le modèle de Langmuir	36
III.8.3.Le modèle de Temkin	37
III.9.CINETIQUE D'ADSORPTION.....	37
III.9.1.Cinétique de premier ordre ou de Lagergren (1898)	37
III.9.2.Cinétique du second ordre.....	38
III.9.3. Modèles basés sur la diffusion	38
III.9.3.1. Modèle de diffusion externe	38
III.9.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	39
III.10. ÉTUDE THERMODYNAMIQUE	39
CHAPITRE IV : GENERALITES SUR LES PHOSPHATES NATURELS	
I.1.INTRODUCTION.....	42
I.2. HISTORIQUE.....	42
I.3. ORIGINE DES GISEMENTS DE PHOSPHATES	43
I.3.1. Origine ignée.....	43
I.3.2. Origine sédimentaire	43
I.3.3. Origine guanos	43
I.4. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES PHOSPHATES NATURELS	43
I.4.1. Minéralogie des phosphates naturels	44
I.4.1.1. Les apatites	44
I.4.1.2.Les minéraux de la gangue	45
I.5. MORPHOLOGIE DES PHOSPHATES	45
I.5.1. L'exogangue.....	45
I.5.2. L'endogangue.....	46
I.6. CHIMIE DES PHOSPHATES.....	46
I.7. UTILISATIONS DES PHOSPHATES	47
I.7.1. Aperçu sur l'utilisation des phosphates comme adsorbant.....	47
I.8. INDUSTRIE DES PHOSPHATES.....	48
I.8.1. Ressources et production de phosphates dans le monde	48
I.8.2. Les phosphates algériens	49

I.9.LES PHOSPHATES DE DJEBEL ONK	50
I.9.1. Aperçu historique	50
I.9.2. Situation géographique	50
I.9.3. les différents gisements	51
I.9.4.Types de phosphates.....	52
I.10.ENRICHISSEMENT DU MINERAI DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK	53
I.11. COMPOSITION MINERALOGIQUE DU MINERAI DE DJEBEL-ONK	53
I.12.TRAITEMENT DE PHOSPHATE DE DJEBEL ONK	55
I.12.1.Préparation mécanique	55
I.12.2. Traitement physico-chimique	56
I.12.2.1. Traitement par voie sèche (dépoussiérage)	57
I.12.2.2.Traitement par voie humide.....	57

ANNEXE : METHODES D'ANALYSES

1. INTRODUCTION.....	61
2. Diffraction des rayons X (DRX)	61
3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	62
4. ANALYSE DES ELEMENTS CHIMIQUE (ICP)	64
5. LA SPECTROSCOPIE ATOMIQUE D'ADSORPTION (SAA)	65
6. ANALYSES THERMIQUES ATD/ATG/DSC	66
Conclusion.....	70
Références bibliographiques	

Introduction générale

Introduction générale

La dégradation de notre environnement a des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et sur les êtres vivants. En tant qu'humains, nous sommes à la fois responsables et victimes de cette dégradation. En effet la pollution est un apport direct ou indirect, chronique ou ponctuel, d'énergie ou de substances toxiques sous forme solide, liquide ou gazeux. Cet apport entraîne la dégradation de la qualité de l'environnement et de l'eau.

La pollution peut être sous différentes formes, ainsi elle peut se trouver à des différents endroits à savoir : la pollution de l'atmosphère, la pollution des sédiments, la pollution de l'eau. Notre environnement est donc directement touché à différents niveaux par cette pollution qui est dans la plus part des cas causée par l'activité humaine [1].

Parmi ces polluants, on s'intéresse particulièrement aux colorants, qui constituent une grande menace sur l'environnement et sur la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation, leur toxicité et leur utilisation dans plusieurs secteurs.

Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve).

Par conséquent une fois ils sont dissous dans l'eau, ils sont parfois difficiles à traiter à cause de leur origine synthétique et leur structure moléculaire complexe qui les rendent plus stables et difficiles à être biodégradé. Il est donc nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Dans ce contexte, de nombreuses études ont été développées et plusieurs procédés de traitement sont élaborés afin de réduire les quantités de ces contaminants dans les milieux aquatiques. La technique d'adsorption s'avère la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants ; elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe de traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Ainsi, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et

phosphates...) sont utilisés, par cette technique pour la décoloration des eaux, en qualité d'adsorbants, notamment ceux dotés d'une surface spécifique importante [2].

Dans le cadre de cette étude on s'intéresse à l'utilisation des phosphates naturels algériens provenant du gisement de Djebel Onk comme bioadsorbant. Il est bien connu que l'industrie des phosphates absorbe 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Toutefois, son utilisation comme adsorbant dans le domaine de traitement des eaux devrait constituer une nouvelle approche dans la technologie moderne de valorisation de ce type de matériau [3].

L'objectif principal de notre étude est d'ordre environnemental et de valorisation : valoriser ce matériau en lui conférant les propriétés de surface de façon à l'utiliser pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants dans l'impact environnemental néfaste.

Ainsi, les meilleures performances du processus d'adsorption sont étroitement liées aux choix des systèmes adsorbats/adsorbants et aux paramètres expérimentaux optimums tels que : la concentration de l'adsorbant et de l'adsorbat, la vitesse d'agitation, le pH, la température du milieu réactionnel et le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le présent manuscrit, basé sur une synthèse bibliographique, est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre traite des généralités sur la pollution ainsi que quelques polluants.
- Le deuxième est dédié aux colorants (types, origine, impact environnemental, etc).
- Le troisième chapitre est porté sur la théorie d'adsorption, les différents types et les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption.
- Le quatrième chapitre est consacré aux bioadsorbants type phosphates naturels du gisement de Djebel Onk (origine, minéralogie, domaines d'utilisation, etc).

En fin, nous avons présenté en annexe les différentes méthodes de caractérisations.

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Généralités sur la pollution

I. Généralités sur la pollution

I.1. Introduction

Depuis l'Antiquité et jusqu'au XVIIIe siècle, le principal combustible utilisé était le bois. Outre son utilisation pour les constructions, il permettait de chauffer les métaux dans les forges artisanales. On utilisait la force musculaire des animaux et des hommes ou la force mécanique de l'eau pour faire fonctionner des machines. Au XIXe siècle, la révolution industrielle a permis de passer d'une société agricole à une société industrielle grâce à des nouvelles sources d'énergie : le charbon puis le pétrole et le gaz. Cette révolution a complètement transformé les sociétés humaines, avec notamment l'avènement de nouveaux modes de transport (train, automobile, avion, bateau à moteur), le développement de nombreuses industries et le passage à une agriculture industrielle intensive. Cette évolution a permis de grandes avancées technologiques et l'amélioration des conditions de vie. Malheureusement, tous ces progrès nécessitent des sources d'énergies qui ne sont pas toutes inépuisables et ont également une grande incidence sur l'environnement en termes de pollution. La combustion des matières premières fossiles, les différentes industries mais également l'agriculture engendrent des substances polluantes qui sont émises dans l'air, le sol ou l'eau [4].

I.2. Historique

La définition la plus générale du terme de la pollution a été donnée par le 1^{er} rapport du Conseil sur la qualité de l'Environnement de la Maison Blanche (1965) « La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine. Au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités récréatives milieu » [5].

I.3. La pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique peut être définie par la présence de polluants (gazeux ou particules) dans l'atmosphère, pouvant provoquer des effets nocifs sur l'environnement et la santé. Les sources de cette pollution peuvent être soit naturelles (feu de forêt, éruption

volcanique,...), soit anthropiques, c'est-à-dire liées à l'activité humaine. Dans ce dernier cas, la pollution est souvent le résultat direct des progrès industriels de ces derniers siècles, comme par exemple l'émission continue et parfois sans précaution des polluants associés aux processus de combustion (véhicules automobiles, installations industrielles, production d'énergie par combustion...etc) [6].

I.4. La pollution de l'eau

L'eau est un corps composé, constitué des éléments oxygène et hydrogène. La pollution de l'eau est généralement induite par l'homme, elle résulte des actions humaines poursuivies pour s'améliorer. Celles-ci pourraient être traitées dans le cadre des diverses activités exercées par l'homme, qui entraînent une pollution. La croissance de la population humaine, des pratiques industrielles et agricoles sont les principales causes de pollution [7]. Les eaux usées désignent les eaux altérées par les activités humaines à la suite d'un usage domestique, artisanal, industriel, agricole ou autre. Ces eaux sont considérées comme polluées et doivent être traitées [8].

I.5. Classification de la pollution de l'eau

I.5.1. Pollution domestique

Les eaux usées domestiques proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles proviennent principalement des rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.). Elles se répartissent en eaux ménagères qui ont pour origine les salles de bains, les cuisines et sont généralement chargées de détergents, de graisses de solvants et de débris organiques. Et en eaux « vannes » il s'agit des rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées [9,10].

I.5.2. Pollution industrielle

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine [11]. Provenant des usines, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc trouver diverses polluants tels que : des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...), des hydrocarbures (industries pétrolières, transports) ; des métaux (traitement de surface, métallurgie) ; des

acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...) ; des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs) [12].

I.5.3. Pollution agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [13].

I.6. Les principaux polluants des eaux

Le milieu aquatique, dans son ensemble, est un système très complexe qui est le siège d'un grand nombre de réactions chimiques, physiques et biologiques. Ce système est, de manière générale en étroite relation avec l'ensemble des autres systèmes ou compartiments constituant le milieu naturel et que l'on peut décomposer en trois grandes parties : l'atmosphère, l'eau et le sol (incluant les sédiments). A cause du cycle de l'eau, les écosystèmes aquatiques sont susceptibles d'être contaminés par des pollutions accidentelles ou chroniques.

Le milieu aquatique est la cible de contamination par le rejet des effluents pollués (activités humaines, industrielles, urbaines ou agricoles), induisant différentes formes de pollution ; la pollution physique, chimique et biologique (Tableau I.1) [14].

Tableau I.1 : Origines et natures de différentes sources de pollution du milieu aquatique [15].

Type de polluant	Nature	Origine
Physique	Rejets d'eau chaude	Centrales thermiques, nucléaires
	M.E.S. (matières en suspension)	Rejets urbains, érosion des sols
Chimique	Matière organique	Effluent domestiques, agricoles, agroalimentaires
	Fertilisants (nitrate, phosphate)	Agriculture, lessives
	Métaux (Cd, Pb, Hg, Al, As...)	Industrie, agriculture, déchets
	Pesticides (insecticides, herbicides, Fongicides)	Industrie, agriculture
	Organochlorés (PCB, solvants)	Industries
	Composés organiques de synthèse	Industries
	Détergents	Effluents domestiques
	Hydrocarbures	Effluents domestiques
Biologique	Bactérie, virus, champignons...	Effluents urbains, agricoles

Chapitre II

Généralités sur les colorants

II. Généralités sur les colorants

II.1.introduction

Le colorant est une matière qui se caractérise par sa capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). Quand une lumière blanche se transforme en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion sur un corps, ça donne de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores et la molécule colorante est un chromogène [16-17]. Cependant il y a une relation proportionnelle entre l'électron et l'intensité de la couleur, plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le classement d'intensité des groupements chromophores est donné dans le tableau II.1 par ordre d'intensité décroissante. Par ailleurs on peut trouver d'autres groupes d'atomes du chromogène qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupements auxochromes.

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule [18].

II.2.Historique

Le premier manuscrit faisant référence à l'utilisation de teinture naturelle est daté de 2600 ans avant J.C. depuis la naissance humaine, les gens ont toujours appliqué les colorants dans quasiment toutes les sphères de notre vie quotidienne, pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Cependant les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite, l'encre étaient utilisés, jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo. Mais à partir de 1856, l'industrie des colorants synthétiques était alors née, quand William Henry Perkin, synthétisé de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria. Il a découvert la première matière colorante synthétique, qu'il décida de l'appeler « mauve », un colorant basique qui est l'aniline [19].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les lignes de notre vie quotidienne. La

production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [20-21].

Tableau II.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre et un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits sur lesquels il est appliqué: résistance à l'abrasion, stabilité à la photolyse, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité d'un colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [21].

II.3. Classification des colorants

La classification des colorants synthétiques peut être faite selon plusieurs paramètres, leur structure chimique, ainsi que leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

De plus on distingue deux sortes de classification (chimique et tinctoriale).

II.3.1. Classification chimique

La classification chimique des colorants se fait par rapport à leur structure ainsi qu'à la nature du groupement chromophore. De plus on trouve plusieurs types de colorants à savoir :

azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques, phtalocyanines, nitrés et nitrosés.

➤ **Colorants azoïques**

C'est une catégorie de colorant universelle la plus répandue actuellement sur les lieux d'applications, vu sa disponibilité dans le monde, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.

Les colorants azoïques se trouvent en plusieurs catégories : basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Néanmoins des recherches ont démontré que durant la procédure de teinture 10 à 15% des quantités initiales sont perdues et évacuées sans traitement préalable dans les effluents [22]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [23]. La figure II.1 ci-dessous montre la structure du colorant azoïque

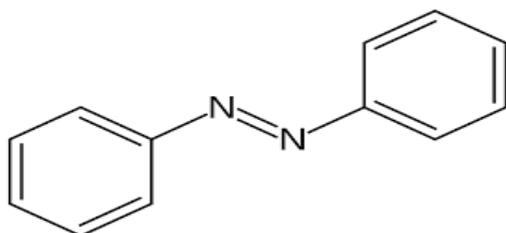


Figure II. 1 : structure du colorant azoïque

➤ **Colorants triphénylméthanes**

Les colorants triphénylméthanes c'est des dérivés du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un atome de carbone central, voir la figure II.2. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [24].

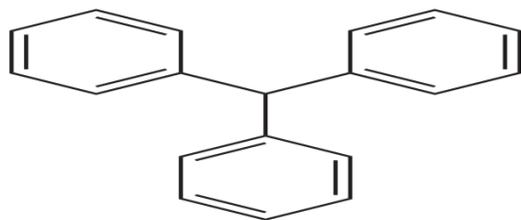


Figure II.2 : structure du colorant triphénylméthane

➤ **Colorants indigoïdes :**

L'appellation des colorants indigoïdes est extraite de leur dérivé indigo. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Leur utilisation est vaste, ils sont pratiquement utilisés comme colorant en textile, aussi bien comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans les diagnostics médicaux [25].

➤ **Colorants xanthines**

C'est des colorants dont leur composition constitue les dérivés de la fluorescéine halogénée, voir sa structure dans la figure II.4. Ils sont favorisés d'une intense fluorescence et caractérisés comme de bons marqueurs d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines. Les colorants xanthines sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et en impression [25].

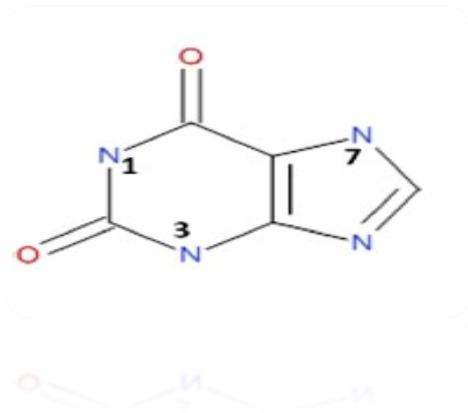


Figure II.3 : structure du colorant xanthine.

➤ **Colorants anthraquinoniques**

Ce sont des colorants qui ont une importance commerciale après les colorants azoïques. Ils sont caractérisés par leur chromophore qui est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Leur formule générale se dérive de l'anthracène.

Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [25].

➤ **Colorants phtalocyanines**

Ce sont des pigments synthétiques qui est utilisé dans l'industrie des encres, puis développé à partir de l'année 1930 pour être employé dans la fabrication des peintures, aussi sous forme de colorant de cuve ou de colorant réactif pour teindre des fibres textiles ; mais cela coûte cher.

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont spécifiés par une structure complexe possédant un atome métallique central [25]. Voir la figure II.6 jointe ci-dessous.

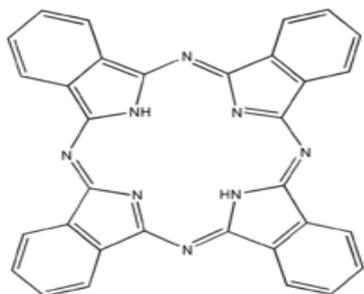


Figure II.4 : structure du colorant phtalocyanime.

➤ **Colorants nitrés et nitrosés**

Commercialement, les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les colorants azoïques, cependant les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne.

Actuellement, ils sont beaucoup plus utilisés, grâce à leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [25].

II.3.2. Classification tinctoriale

Cette classification est basée sur la nature de la liaison qui peut être de type ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalente. Elle existe sous forme de différentes catégories tinctoriales qui est définie par les groupements auxochromes : acides ou anioniques, basiques ou cationiques, développés ou azoïques insolubles, cuves, réactifs, directs, mordants et dispersés.

Comparée à la classification chimique, cette dernière porte un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation [25].

➤ **Colorants acides ou anioniques**

Ils sont appelés ainsi à cause de leur aptitude à teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Leurs groupements sulfonates ou carboxylates leur donne la capacité d'être solubles dans l'eau. Connus par une affinité colorant-fibre, qui est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amine des fibres textiles [25].

➤ **Colorants basiques ou cationiques**

C'est des colorants porteurs d'ions positifs, reconnus pour leurs nuances brillantes. Ce type de colorant est sous forme de sel d'amine organique, composé de grosses molécules, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau.

Ses liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres, cependant ils ont une solidité très faible avec ce dernier. Aussi connus par leur affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [25].

➤ **Colorants développés ou azoïques insolubles**

C'est une classe de colorants qui sont formés directement sur la fibre. Dans un premier temps, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Puis ensuite les précurseurs de la molécule qui sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont alors traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [25].

➤ **Les colorants de cuve**

Cette catégorie est insoluble dans l'eau, ils se transforment en leuco dérivés par le processus de réduction alcaline, puis appliqués sur la fibre. La réoxydation in situ du colorant met fin à la teinture, sous une forme insoluble initiale. Ces colorants sont réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), ils sont aussi largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [25].

➤ **Les colorants réactifs**

C'est des colorants qui sont nommés ainsi à cause de la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone. Ces fonctions assurent la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Aussi ils sont solubles dans l'eau, et contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Les colorants réactifs entrent alors de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [25].

➤ **Colorants directs**

Ces colorants se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres [25].

➤ **Colorants à mordants**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types [25]. :

- Colorants à complexe métallifère type 1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Ils requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- Colorants à complexe métallifère type 2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

➤ **Colorants dispersés**

Cette classe de colorants sont très peu soluble dans l'eau, appelés aussi plastosolubles. Ils sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester, sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Toutefois ils sont en mesure de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer, à haute température d'une teinture [25].

➤ **Les colorants au soufre**

Ce sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont alors utilisés après réduction par le sulfure de sodium sous forme d'un dérivé soluble ; pour ensuite être réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Ils sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne [25].

II.4.Pollution par les colorants

La dégradation de la qualité de l'eau est causée par la présence de substances, généralement toxiques, quelles soient organiques, minérales ou les deux. Parmi ces substances on y trouve les colorants utilisés dans l'industrie. Des études ont montré qu'environ 12% des colorants produits disparaissent au cours des transactions commerciales et 20% pendant les opérations du procédé industriel de coloration [26]. De plus cette quantité de colorant perdue se retrouve le plus souvent dans l'atmosphère ou dans le milieu marin. En effet certains colorants posent un grand problème environnemental vu leur stabilité et leur faible biodégradation [27].

II.5.Toxicité des colorants synthétiques

➤ **Colorants azoïques**

Certaines expériences menées sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, attestent que les colorants synthétiques organiques les plus dangereux et toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Cependant les azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies, et ceci grâce à leur caractère électro-attracteur des groupes azo qui génère des déficiences électroniques [28].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas une nouvelle découverte, en effet le nombre des ouvriers de l'industrie textile atteint de cancers de la vessie cesse d'augmenter et cela depuis 1895 à cause de leur exposition prolongée aux colorants azoïques [29]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [30,31].

L'azobenzène est classé alors parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme, au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille, qui sont des génotoxiques [31]. Aussi il est noté que les conséquences cancérigènes des composés azoïques se

manifestent sous leurs dérivés aminés [32]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [33], par conséquent, pour éviter et diminuer le risque de cancer la dose fixée limite à une concentration de 3, 1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

➤ Colorants triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères [34,35].

Fernandes et Al [36], Rao [37] et Culp et Al [38]. ; Des chercheurs qui ont fixé le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. En effet la nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne ou levure [39,40]. En outre il a été remarqué que les composés de cette famille peuvent subir une activation métabolique similaire à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [41]. Cependant dans le cas du vert malachite, c'est surtout suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [42]. Pour le cristal violet, qui est présenté comme son homologue, est dégradé en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol par digestion bactérienne [43]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [44]. Par malheur le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

➤ Colorants Indigoïdes

Parmi les colorants les plus toxiques et nocifs on cite l'indigoïdes, ce sont des colorants qui ont des effets néfastes pour la santé humaine, la mise en contact peut causer l'irritation pour la peau et les yeux, ils peuvent même causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. Ce sont des colorants considérés cancérigènes qui ont la capacité de produire et /ou développer une toxicité neuronale aiguë [45]. Également l'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [46,47] ça peut même provoquer des irritations gastro-intestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [48,49].

Certaines expériences menées sur la toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [50] et une toxicité à court terme chez le porc [51].

➤ **Les colorants xanthènes**

Hawkins [52] et Hawkins et Al [53,54] ont mené des études qui ont démontré le domaine étendu de la toxicité des colorants xanthènes, l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était photo-toxique pour les larves (L3) de ces parasites. Il a été montré par la suite que les colorants xanthènes réhaussent l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [55]. Ils sont donc toxiques à un large spectre d'insectes [56,57]. En outre le mécanisme fondamental par lequel ces colorants ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photo-oxydation légère dépendante [58] précédemment connue sous le nom d'action photo-dynamique [59,60].

II.6.Dangers des effluents industriels

II.6.1. Cas évidents

- **Eutrophisation** : Certains ions minéraux sont introduits en excès dans le milieu naturel, tels que le phosphate utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement, ou nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants. Ce qui résulte une intoxication pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. En outre les plantes aquatiques consomment cette eau et par conséquent ça accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [60].
- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. MANAHN [61] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur** : dans le cas général la saturation des matières organiques dans les cours d'eau influence les propriétés organoleptiques de l'eau ce qui explique l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. WILLMOTT et al. [62]. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En dehors de l'aspect

inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.6.2. Les dangers à long terme

- **La persistance** : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [63] :
- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- Les substituant halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation** : est un processus par lequel des organismes vivants peuvent accumuler un contaminant, si cet organisme ne dispose pas des mécanismes spécifiques, que ce soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, ou pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, par conséquent la concentration dans les tissus des organismes augmente au fur et à mesure, la substance s'accumule, et ça résulte une bioaccumulation qui est nocive pour l'environnement ainsi que les êtres vivants. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [63].
- **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivés pour les triphénylméthanes [63].
- **Sous-produits de chloration (SPD)** : pour éliminer les microorganismes pathogènes on utilise le chlore, cependant ce dernier réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [64], dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. En outre les conséquences des SPD sont très néfastes pour

l'humain car ces produits sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins ainsi que de la peau chez l'homme [65-66].

II.7. Traitement des colorants

Comme nous avons pu voir auparavant, les rejets organiques émis par les colorants par les industries ou au cours des étapes de teinture représentent des quantités importantes, et cela à cause du manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou colorer, malheureusement ces rejets sont toxiques avec des effets nocifs et nécessite une technique de dépollution spécifique qui leur est adaptée. Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduit toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En premier lieu ça consiste à l'élimination de la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ ou une séparation solide/liquide par des traitements physiques ou physico-chimiques. En deuxième phase y'aura des techniques de dépollutions les plus couramment utilisées en industries qui se divise en trois étapes, d'après Barclay et Buckley, Kurbus et al. , à savoir : traitement biologique, physique et chimique [67].

Le tableau II.2 ci-dessous rassemble les types de traitements des colorants.

Tableau II.2 : Types de traitement des colorants.

Biologique	Physique	Chimique
<ul style="list-style-type: none"> - Traitement aérobique ; - Traitement anaérobique. 	<ul style="list-style-type: none"> - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ; - Adsorption (sur charbon actif), - Osmose inverse, filtration ; - Incinération. 	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaClO, H₂O₂) ; - Réduction (Na₂S₂O₄) ; - Méthode complexométrique ; - Résine échangeuse d'ions.

II.7.1. Traitements biologiques

C'est un processus qui consiste à éliminer les polluants organiques biodégradables qu'ils soient solubles ou colloïdaux, ainsi que l'élimination de composés contenant de l'azote et du phosphore. Ce traitement s'effectue grâce à une série de mécanismes importants qui ont en commun l'utilisation de microorganismes (parmi lesquels signalons les bactéries) pour effectuer l'élimination des composants solubles dans l'eau. Par ailleurs c'est une application

traditionnelle la plus répandue, non seulement pour sa simplicité mais aussi pour son faible coût économique d'exploitation [68].

➤ **Traitement aérobie**

Il consiste en aération et décomposition des parties polluées par des bactéries aérobies et d'autres microorganismes, en utilisant des lits bactériens qui sont constitués d'une unité de boue activée. Ensuite la boue est séparée des eaux usées une fois l'épuration est fini par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette technique est la plus répandue dans un grand nombre des sites contaminés, de plus elle s'est avérée efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles. Notons cependant que des colorants tels que : les azoïques, les acides et les réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation [69].

➤ **Traitement anaérobie**

Contrairement à la biodégradation aérobie, dans ce procédé il y a formation de dioxyde de carbone, méthane et eau à partir de la digestion anaérobie des composés organiques en absence d'oxygène. Cette technique a une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés en matière organique caractérisés par une DCO relativement élevée et le méthane formé par des quantités importantes est utilisé comme une source d'énergie essentiellement pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des recherches ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants, en outre la dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale. Les scientifiques Venceslau et al ont estimé la réduction de la coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. En effet les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire [69].

II.7.2.Méthodes chimiques

Généralement, les techniques chimiques d'oxydations sont appliquées pour [69] :

- Le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;

- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés ainsi que les deux réactifs les plus souvent cités sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le dichlore (Cl_2). En effet l'application de peroxyde d'hydrogène pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien assurée vu que c'est un oxydant puissant. Néanmoins l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ($NaClO$). Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des tri-halométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme.

II.7.3. Méthodes physiques

➤ La filtration sur membrane

Pour cette méthode, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. On discerne quatre types dans ce procédé la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. Cependant la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques. En effet la nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» . Pour l'ultrafiltration, elle ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [69].

➤ La flottation

La flottation est une technique de séparation fondée sur des différences d'hydrophobicité des surfaces des particules à séparer. C'est une méthode simple et efficace, appliquée sur la

décoloration des effluents colorés. Son principe consiste à une création d'une mousse par addition d'un surfactant aux effluents à traiter et avec l'introduction de l'air comprimé dans le procédé de traitement résulte après quelques minutes, un taux de décoloration égal à 90 % et une réduction de DCO voisine de 40 %. Les colorants récupérés dans la mousse sont ensuite extraits avec un solvant approprié. Le colorant, le solvant et le surfactant sont réutilisés après recyclage [69].

➤ L'adsorption

C'est une technique très efficace qui consiste à éliminer les polluants organiques ou minéraux qui sont présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux, utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants, le processus se fait par le passage ou le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, néanmoins cette technique est très limitée pour l'élimination de tous les colorants [69].

II.7.4. Traitements physico-chimiques

➤ La coagulation – floculation

C'est un processus qui consiste à une séparation solide-liquide et l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. La première étape c'est la coagulation, qui est une déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. Puis il y'aura une floculation qui est l'agglomération de particules déstabilisées en microflocs, puis en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons, qui ensuite seront séparés par décantation et filtration puis évacués. En outre les coagulants inorganiques tels que l'alumine (Al_2O_3) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents industriels contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Cependant on ne peut pas utiliser cette technique pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par conséquent, des quantités de boue importantes sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [69].

Chapitre III

La théorie de l'adsorption

III. Théorie d'adsorption

III.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface au cours duquel des molécules de gaz ou de liquide, appelées adsorbats se fixent à la surface d'un solide appelée adsorbant selon divers processus plus au moins intenses. De plus, les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont considérés comme des sites actifs. L'adsorption est composée de deux types dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [70]. On peut aussi identifier le phénomène inverse auquel les molécules se détachent de la surface des matériaux : la désorption.

III.2. Historique

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par le physicien allemand Heinrich Kayser en 1881, dans le but de différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz (processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse), un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheele en 1777. Aussi le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mac Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [71].

En effet, le processus de séparation par adsorption représente de nos jours l'une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée dans plusieurs domaines variés comme dépolluant et purifiant notamment dans les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques [72].

III.3. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un procédé largement employé dans l'industrie et notamment dans le traitement des eaux usées et le raffinage des huiles alimentaires. Ce procédé permet de retenir les polluants présents en phase fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux solubles dans la phase liquide [73].

III.4. Les différents types d'adsorption

La classification du phénomène d'adsorption est liée à la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Il existe deux types d'adsorptions, à savoir : l'adsorption chimique ou chimisorption et l'adsorption physique ou physisorption.

III.4.1.L'adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu des forces intermoléculaires de type Van der Waals et/ou liaison hydrogène entre l'adsorbant et l'adsorbat. C'est un phénomène général pouvant se produire pour tout fluide se trouvant en contact avec un adsorbant présentant une interface étendue. Ce processus est envisageable si les interactions adsorbat / adsorbant sont inférieures à celles adsorbant / adsorbant [73].

III.4.2.L'adsorption chimique

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de l'adsorbat. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [74].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont données dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et la chimisorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 10 kcal/mol	>10 kcal/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par un accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât (forces ioniques)
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches de molécules adsorbées (multicouches)	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Mobilité des espèces adsorbées	Très grande	Limitée
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il ya diffusion dans des micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation

III.5. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.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 [75].

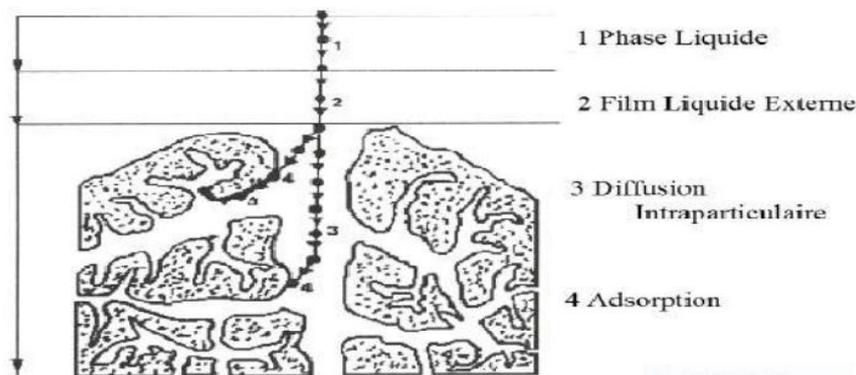


Figure III.1. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [76].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [77] :

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

III.6. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté en phase liquide, nous citons particulièrement [78]:

III.6.1. La nature de l'adsorbant

- Surface spécifique ;
- La densité et la nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à la surface ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendres.

III.6.2. La nature de l'adsorbat

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

III.6.3. Les conditions opératoires

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

III.7. Modèles d'isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration dans la phase liquide à l'équilibre (C_e). L'IUPAC a répertorié cinq types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gazeuse [79]. Tandis que Giles et Smith (1974) ont répertorié quatre dans le cas de

l'adsorption de molécules en phase liquide : les isothermes de type L, S, C et H [80]. Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin Redushkevich, Temkin, Frumkin,.... etc.

q_e est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir ; l'un des plus utilisés, q_e a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [81] :

$$q_e = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

C_e : concentration à l'équilibre d'adsorbant dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

V : volume de la solution (L),

m : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller) [82].

III.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les classifications des isothermes les plus connues sont : Celles de Giles et celles de l'IUPAC.

III.7.1.1. Classification de Gilles

Elle a été proposée par Gilles et Al en 1974 pour des solutés à solubilité limitée. Les isothermes d'adsorption ont été divisées en quatre classes principales appelées S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de la courbe (figure III.2) [83].

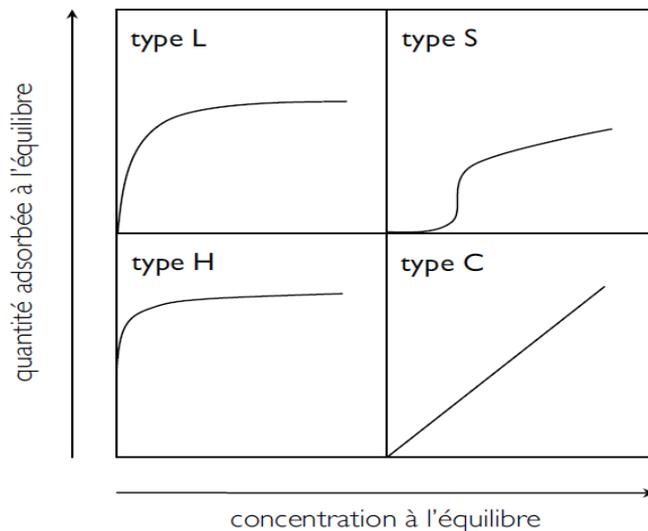


Figure III.2. Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [84] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, d'une forme convexe. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [84].

Classe L : Les courbes de type L dites de « Langmuir » sont les plus fréquentes, elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations. Ce type de courbes 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 de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [84].

Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir des molécules de soluté [84].

Classe C : Ce type d'isotherme indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat [84].

III.7.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C [85]

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six types rassemblées sur la figure III.3. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

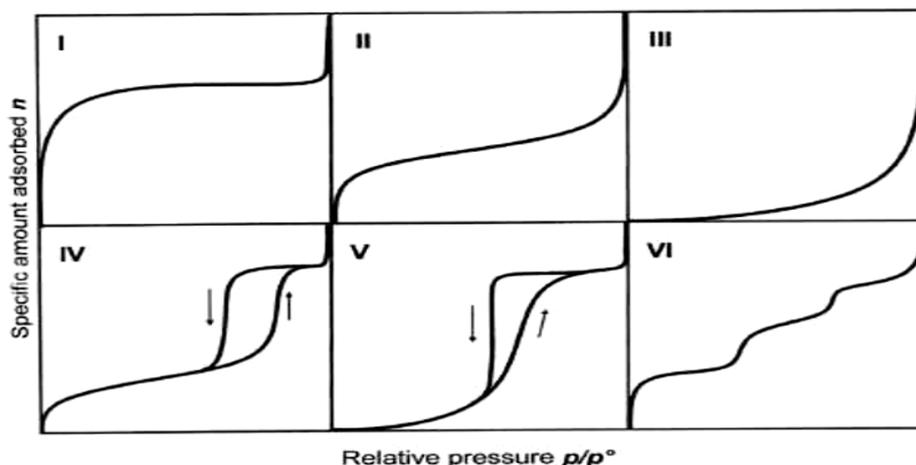


Figure III.3. Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.

a. Isotherme de type I

Il représente la formation d'une couche mono moléculaire adsorbée sur un solide microporeux ou non poreux de diamètre inférieure à 25 \AA , caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). L'adsorption peut être de nature chimique ou physique.

b. Isotherme de type II

Dans ce cas il y a apparition d'une couche poly moléculaire, une fois que la couche mono moléculaire est formée, II est observée dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important de diamètre supérieur à 200 \AA .

c. Isotherme type III

Il indique la formation d'une couche poly moléculaire dès le début de l'adsorption et avant que la couche mono moléculaire ne soit formée, c'est le cas où la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels.

d. Isotherme type IV et V

Ils se produisent sur des gaz facilement liquéfiables et sur des solides ayant un diamètre de pore supérieur à 25 \AA et inférieur à 200 \AA , ceci traduit une condensation capillaire donc un chemin de désorption différent de celui d'adsorption. A une haute pression y a la formation d'une boucle d'hystérésis.

e. Isotherme type VI

Cas très rare a observé, caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession

de marches sur le tracé de l'isotherme, généralement pour des systèmes gaz rare / méthane ou graphite.

III.8. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, nous citons :

III.8.1. Le modèle de Freundlich [86]

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faible concentration car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (2).

La constante K_F est égal à la valeur de Q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que, lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète.

La représentation de $\log Q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à une température donnée.

$$Q_e = K_F \cdot (C_{eq})^{1/n} \quad (\text{III.2})$$

Q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constantes n , a une valeur supérieure à 1, en général elle est comprise entre 2 et 10.

La représentation de $\log(Q_e)$ en fonction de $\log(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(K_F)$, voir la figure III.4.

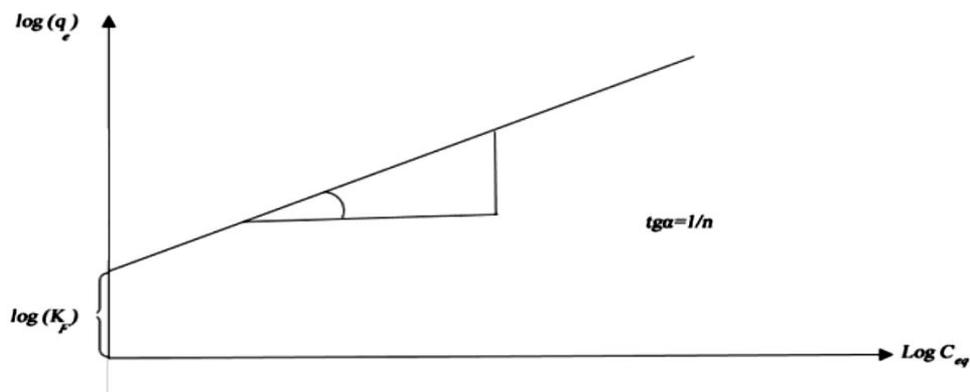


Figure III. 4. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

III.8.2. Le modèle de Langmuir [87]

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple. Il considère une unique espèce issue de la solution adsorbée sur un unique adsorbant composé d'un nombre fini de sites d'adsorption. La relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par :

$$q_e = \frac{q_{\max} C_e K_L}{1 + C_e K_L} \quad (\text{III.3})$$

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg / l).

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse du solide à l'équilibre (mg / g).

q_{\max} : capacité maximale d'adsorption du solide (mg / g) ou capacité maximale de sorption du solide.

K_L : constante de Langmuir est une fonction de l'énergie d'adsorption dépend de la température et croit avec la force d'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (L / g) ou (dm^3 / g).

Cette isotherme peut être généralisée à plusieurs espèces adsorbées ou à plusieurs sites d'adsorption. L'ajustement de points expérimentaux avec une relation de type Langmuir ne signifie pas forcément que les hypothèses qui sous-tendent le modèle sont satisfaites.

Il permet malgré tout de déterminer empiriquement une capacité de sorption maximale d'une surface donnée pour une espèce donnée.

Le tracé de la courbe permet de déterminer les valeurs de Q_{\max} et b .

III.8.3. Le modèle de Temkin

Il donne la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder cette variation d'énergie (ΔQ), c'est l'équation de Temkin, (1941) formulée dans le cas de l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par, Zarrouki, (1990).

Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement Θ ($\Theta = Q_e/Q_m$). Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet se superpose à celui dû à l'hétérogénéité de la surface [88].

III.9. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Nous avons adopté quatre modèles de cinétique : modèles de pseudo-premier- ordre, de pseudo-second-ordre, la diffusion intra particule et chimisorption-diffusion [89].

III.9.1. Cinétique de premier ordre ou de Lagergren (1898)

L'équation de Lagergren qui régit la cinétique d'adsorption du 1^{er} ordre est la suivante [90].

$$dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{III.4})$$

Où:

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t ;

k_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

Les valeurs de q_t et q_e en mg/g à l'instant t , à l'équilibre ils sont obtenues par les relations suivantes :

$$q_t = (C_0 - C_t)(V/m) \quad \text{et} \quad q_e = (C_0 - C_e)(V/m)$$

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).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant et entre 0 et q_t pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$q_t = q_e (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (\text{III.5})$$

III.9.2. Cinétique du second ordre

Selon Ho et McKay, la cinétique d'adsorption peut être représentée par un modèle de pseudo-second ordre, ce qui mène à l'équation suivante [91] :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.6})$$

k_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégrale de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbant-adsorbant, 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (\text{III.7})$$

Où :

k_d est la constante de vitesse ($\text{mg} / \text{g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) et θ une constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

Plus θ est élevé, plus important est l'effet de la couche limite sur le transfert de matière.

Si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Toutefois, si on observe plusieurs tronçons de droite, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes. L'effet du transfert de masse par diffusion externe (film) est significatif seulement au début du processus, elle est représentée par la première portion de droite suivie par la diffusion intra-particulaire.

III.9.3. Modèles basés sur la diffusion

III.9.3.1. Modèle de diffusion externe

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

$$\text{Ln} \frac{C_t}{C_0} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (\text{III.8})$$

Avec :

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

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

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln(C_t/C_0)$ en fonction de t [91].

III.9.3.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris.

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (\text{III.9})$$

Où :

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra -particulaire dont la valeur est obtenue en portant q_t en fonction de \sqrt{t} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ;

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

La représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} permet de calculer la constante de vitesse K_D et de mettre en évidence les différentes étapes du processus. En général ; on obtient une multi-linéarité indiquant qu'au moins deux ou plusieurs mécanismes (la diffusion dans les macropores ou dans les micropores) interviennent dans le processus. Si la représentation de q_t en fonction de \sqrt{t} est une droite, alors le processus est contrôlé par la diffusion intra-particulaire. Cependant s'il y'a plusieurs segments de droites, alors la cinétique est régie par plusieurs étapes [91].

III.10. Étude thermodynamique

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques tels que les variations de, l'entropie (ΔS), l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent respectivement sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et elles permettent de préciser la spontanéité ou non du phénomène. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence

l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [92] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.10})$$

En remplaçant q_e par son expression donnée dans l'équation (III.1), on obtiendra :

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m}$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par l'équation suivante :

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

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

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

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

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

D'autre part :

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

Alors :

$$Ln k_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff. La droite obtenue en portant $Ln K_d$ en fonction de $1/T$ nous permet de déterminer la valeur de ΔS° , ΔH° et celle de ΔG° , qui sont respectivement les variations standard de l'entropie, l'enthalpie et de l'énergie libre.

Chapitre IV

Généralités sur les phosphates naturels

IV. Généralités sur les phosphates naturels

IV.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, en l'occurrence le phosphore. Ils proviennent de l'altération des roches ; les phosphates sont présents en quantités variables dans les minéraux silicatés et ils entrent dans la composition de près de 200 minéraux phosphatés, avec comme principal minéral des sols l'apatite.

IV.2. Historique

En 1669, un Alchimiste de Hambourg, Henning Brandt en cherchant la pierre philosophale découvrit une extraordinaire substance (phosphore), capable de luire dans l'obscurité et de s'enflammer en 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 du XVIIIème 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. Des explorations et des prospections font découvrir d'immenses gisements de phosphate que l'industrie chimique transforme en une gamme de produits dont l'agriculture tire un profit grandissant [93]. Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate PO_4^{3-} . Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le terme général de phosphate naturel recouvre un ensemble de minéraux complexes d'origine diverse. Le phosphate est le composant de ces roches ayant un intérêt agronomique. Plus le contenu en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand. Les roches phosphatées sont essentiellement constituées de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, minéral très légèrement soluble dans les eaux chargées en gaz carbonique. Les phosphates proviennent à l'origine des minéraux phosphatés des roches éruptives et métamorphiques dont le plus commun est l'apatite. Par dissolution, l'apatite libère des phosphates, et ces derniers sont entraînés par les eaux courantes jusqu'à la mer. Les phosphates mis en solution sont utilisés par les organismes des végétaux et animaux. Les os des vertèbres en contiennent jusqu'à 60%, les dents jusqu'à 90%. Les invertébrés contiennent aussi une quantité de phosphates [94].

IV.3. Origine des gisements de phosphates

Selon l'origine géologique, les gisements de phosphate se répartissent en trois groupes principaux : ignée, sédimentaire et guanos.

IV.3.1. Origine ignée

C'est des roches qui contiennent jusqu'à 35 et 37% de phosphates exprimés en P_2O_5 . Ils existent dans des terrains très anciens, où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur.

Ces gisements résultent d'intrusions de magma dans des roches cristallines qui ont donné naissance à des veines ou filons. Le phosphore y est lié au calcium et au fluor dans une construction moléculaire appelée fluorapatite, de formule : $Ca_5(PO_4)_3F$ cristallisant dans le système hexagonal [95-96].

IV.3.2. Origine sédimentaire

Cette catégorie est importante car elle fournit plus de 85% de la production mondiale. C'est le résultat de la précipitation des phosphates au fond des mers peu profondes. Très répandue et se rencontre dans des étages géologiques très variés, cependant ce n'est pas tous les gisements recensés qui sont nécessairement exploitables. Il y a des facteurs qui influencent leur exploitation ; ce qui résulte la limitation de ces gisements. On cite, la situation géographique, richesse en phosphates tricalciques, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et surtout les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand [97].

IV.3.3. Origine guanos

C'est la partie la plus faible en source mais loin d'être négligeable. Les gisements les plus importants sont dus à des guanos d'oiseaux de mer. Ces derniers contiennent environ 4% de P_2O_5 . Ces organismes réagissent avec la roche qui leur sert de support. Lorsque celle-ci est le calcaire, le phosphate de calcium se forme. L'île Nauru, de l'océan pacifique est un gisement de ce type [98].

IV.4. Principales caractéristiques des phosphates naturels

D'une part on s'appuie sur les paramètres physiques qui permettent de caractériser les phosphates naturels, à savoir, la nature, la taille dominante de leur fraction phosphatée

principale et de leur fraction phosphatée subordonnée éventuelle, la qualité du classement des clastoïdes, ainsi que la nature et les proportions relatives de l'exogangue et de l'endogangue. D'autre part, 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 [99].

IV.4.1. Minéralogie des phosphates naturels

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate $(\text{PO}_4)^{3-}$. Le terme général de phosphate naturel recouvre un ensemble de minéraux complexes, d'origine diverse [99].

On retrouve un lien entre la minéralogie des constituants phosphatés des roches et les minerais sédimentaires. On allant de la composition brute des minerais et des espèces minérales qu'ils contiennent, Mc Clellan classe les roches phosphatées en trois familles :

- Les phosphates de calcium comme les minéraux apatitiques ;
- Les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ;
- Les phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrendite ;

De plus les minéraux secondaires de quelques gisements de phosphate sont également signalés dans les dépôts sédimentaires tels que les phosphates des terres rares et d'uranium. Cependant, on retrouve les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus appartiennent à la famille de l'apatite.

IV.4.1.1. Les apatites

Les apatites sont les résultats d'une substitution entre phosphates de calcium, le fluor, le chlore et les hydroxyles, qui appartiennent au système hexagonal et sont caractérisées par la formule générale $\text{M}_5(\text{XO}_4)_3\text{Y}$, avec M cation divalent (alcalino-terreux). Y et XO_4 , sont respectivement des anions monovalent et plurivalent. L'apatite joue un rôle fondamental, dans le monde organique, en tant que composant minéral des os et des dents. En effet, la fossilisation des os dans les sédiments peut se faire par substitution partielle ou totale des molécules organiques des os par de fins cristaux d'apatite [99]. L'apatite naturelle la plus fréquente est la fluorapatite $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})$ dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxylapatite et la chlorapatite. Néanmoins, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . Par ailleurs, la

neutralité électrique du cristal est préservée en introduisant l'ion supplémentaire. En outre, une substitution fréquente dans les apatites concerne également les ions Ca_2^+ par Na^+ et Mg^{2+} . Lehr et al ont montré que cette substitution a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} [100].

IV.4.1.2. Les minéraux de la gangue

La gangue désigne l'ensemble des roches et minéraux, autres que les éléments phosphatés. Elle peut être située soit à l'extérieur des grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). Les propriétés de l'apatite phosphatée sont fortement influencées par différents facteurs, à savoir : la taille, la nature, et la quantité de la gangue. Les minéraux des gangues associés aux éléments phosphatés dans les roches phosphatées sont principalement :

- Des minerais sédimentaires, principalement représentés par du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulgite, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, du sel, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, des matières organiques, etc...
- Des minerais provenant des roches ignées et alcalines, représentés par de la néphéline, du quartz et par les minéraux des pegmatites, des pyroxénites, des carbonatites, des ijolites, etc [101].

IV.5. Morphologie des phosphates

La fraction non phosphatée de la roche se décompose en deux parties essentielles, l'endogangue qui est incluse dans les éléments figurés phosphatés et l'autre, une exogangue qui leur est extérieure [101]. Ce discernement est important en géologie minière car dans le traitement des minerais de phosphate, l'endogangue est évidemment plus difficile à éliminer que l'exogangue.

IV.5.1. L'exogangue

Elle diffère d'un minerai à l'autre, en quantité, nature et aspect. Elle est définie comme étant l'ensemble de la partie stérile du minerai constituée par la phase de liaison et les éléments figurés non phosphatés et comprend principalement des :

- carbonates : il y a une prédominance de dolomie ;
- sulfates : on trouve des traces d'epsomite [$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] ;
- silicates représentés par la silice libre tels que le quartz, l'opale ou la silice amorphe ; le feldspath ; l'heulandite, la glauconie et l'illite.

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche principale. Ces teintes sombres traduisent l'existence de composés organiques et attestent que la couche a été protégée des phénomènes d'oxydation [101].

En effet l'exogangue est souvent riche en matière organique, à cause d'absence d'oxydation secondaire trop forte, surtout lorsqu'elle est argileuse.

IV.5.2. L'endogangue

L'endogangue représente l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés. Elle est formée de : opale, quartz, illite, eau, matière organique et éléments accessoires. Elle contient Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO et SiO_2 en très faible quantité (0.3 % du minerai en moyenne pour chaque élément) [101].

IV.6. Chimie des phosphates

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en P_2O_5 ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique (TPL ou BPL) qui est vraiment le produit phosphaté de base ($1 \text{ TPL} = 2,185 \text{ P}_2\text{O}_5$).

Différents auteurs qui ont effectuées des études géochimiques sur une série de minerai phosphate ont exhibé l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates ainsi que les apatites et la silice [102,103].

En effet ils ont permis de déterminer que la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales sont liées aux 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....) ainsi qu'à la perte au feu ;

- Les éléments majeurs sont associés aux principales phases minéralogiques en présence (apatite, argiles, carbonates, 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.

- 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.

IV.7. Utilisations des phosphates

Les phosphates sont essentiels dans la vie humaine, on les emploie dans différents usages, ou l'industrie, les engrais ou la fabrication de l'acide phosphorique prédominant. Ils représentent environ 80 % de la consommation mondiale des phosphates.

- On les trouve dans les engrais, pour leurs qualités fertilisantes particulières ;
- ils sont employés dans l'alimentation grâce à leurs propriétés spécifiques de P_2O_5 dans le métabolisme ;
- Dans les détergents, on les utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 ;
- Ils ont des qualités de résistance à l'inflammation. Pour cela ils sont utilisés dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois ;
- En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion. ;
- Le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés. Ils ont des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc ;
- Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [104] et des colorants [105-107].

IV.7.1. Aperçu sur l'utilisation des phosphates comme adsorbant

Beaucoup d'expériences qui sont faites sur le minerai de phosphate, activé ou naturel, ont montré qu'il possède un potentiel d'adsorption d'ions de métaux lourds dans les solutions aqueuses. Cependant, on ne trouve que peu d'études publiées sur l'élimination de polluants organiques.

On cite pour l'élimination des ions de métaux lourds par le minerai de phosphate :

- Les travaux de M. Sarioglu et Col [108] qui portent sur l'adsorption du cuivre en solution aqueuse par le phosphate naturel d'une granulométrie 63 à 125 μm , riche en carbonate fluorapatite, en chlore apatite et en quartz, où le P_2O_5 représente 30% de sa masse. La capacité maximale d'adsorption obtenue est de 0.17 mmol.g⁻¹, jugée très intéressante comparée aux valeurs obtenues avec d'autres adsorbants.

- E. Keles et Col [109], ont étudié l'élimination des ions de plomb (Pb^{2+}), d'une solution aqueuse par le phosphate naturel de Mazidagi (Turquie), de granulométrie 150 à 180 μm et d'une composition chimique inférieure à 11,5% en P_2O_5 , en système batch, a conduit à une capacité d'adsorption de 200 $mg.g^{-1}$.
- Les rejets de phosphate naturel de Jhabua, Madhya Pradesh (Inde), de granulométrie 105 à 150 μm et d'une composition chimique inférieure à 11,5% en P_2O_5 , avec une gangue riche en calcite, quartz, dolomite et oxyde de fer, ont été étudiés par S. Saxena et col [110] pour leur application possible dans l'élimination des ions de plomb, de cuivre, de zinc et de cobalt dans les solutions aqueuses. L'adsorption de ces ions métalliques lourds s'est avérée suivre l'ordre : $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+}$.
- S. Kennouche, a étudié l'adsorption de trois acides aminés (alanine, aspartique et histidine) par des phosphates bruts et traités issus du gisement de Bled El Hadba (Algérie), de quatre classes granulométriques, brute, fine ($< 80\mu m$), intermédiaire (80 à 125 μm) et grossière ($> 280 \mu m$). Les résultats de cette étude ont montré que la fraction brute apparaît comme l'adsorbant le plus efficace avec une capacité maximale d'adsorption ($mmol.g^{-1}$) de : 1.45 pour l'alanine, 0.17 pour l'acide aspartique et 0.15 pour les molécules d'histidine [111].
- N. Barka, a étudié l'adsorption du colorant réactif, le jaune 84, sur l'hydroxyapatite. Les résultats de cette étude ont montré que la quantité maximale de colorant adsorbée est de 50,25 $mg.g^{-1}$ à pH 5 [112].

IV.8. Industrie des phosphates

IV.8.1. Ressources et production de phosphates dans le monde

Les pays les plus producteurs de phosphate dans le monde sont le Maroc, les Etats-Unis d'Amérique, la Russie et la Chine. Le tableau IV.1 rassemble les réserves et les productions mondiales en phosphate naturel dans le monde.

Tableau IV.1 : Production et réserves mondiales par pays de phosphate naturel en 2014 [113].

Pays	Production (10 ⁶ Kg)	Part mondiale (%)	Reserve mondiale (10 ⁶ Kg)
Chine	100.000	45,45	3700000
Maroc et Sahara occidental	30.000	13,64	50000000
Etats unis d'Amérique	27100	12,32	1100000
Brésil	6750	3,07	270000
Egypte	6000	2,73	715000
Tunisie	5000	2,27	100000
Israël	3600	1,64	130000
Arabie saoudite	3000	1,36	211000
Australie	2600	1,18	1030000
Viet Nam	2400	1,09	30000
Afrique du sud	2200	1,00	1500000
Inde	2100	0,95	35000
Algérie	1500	0,68	2200000
Togo	1200	0,55	3000022
Syrie	1000	0,45	1800000
Sénégal	700	0,32	50000

IV.8.2. Les phosphates algériens

L'Algérie est un pays riche en phosphate possédant un potentiel de réserve important. Les principales concentrations phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les monts de Hodna au nord, et les monts des Nememchas-Tébessa au Sud-est algérien [114].

On retrouve une variation de teneurs en phosphate importantes (12 à 23 % P₂O₅) dans les gisements de Mzaita (où le phosphate est particulièrement riche en silice 25 % SiO₂ en moyenne), Bordj-Redir (où les couches de phosphates atteignent 25 % P₂O₅ sur 2.5 mètres d'épaisseur, et qui sont pénalisées par des teneurs anormalement élevées en fer et en alumine (près de 7 %)), et Maadid, qui sont des gisements regroupés de Hodna. Cependant dans ces trois formations, les couches phosphatées contiennent des intercalations stériles qui compromettent leur exploitation.

Les gisements de Dyr, Kouif, et Djebel Onk constituent l'ensemble phosphaté des Monts des Nememcha-Tébessa, lequel se présente en affleurements les plus étendus :

- Le gisement de Dyr, situé à une vingtaine de kilomètres au Nord-est de Tébessa, présente des teneurs importantes en P_2O_5 (jusqu'à 31 %) mais les réserves du gisement sont moins importantes.
- Le gisement de Kouif est situé à 23 kilomètres au Nord-Est de Tébessa et constitue une cuvette elliptique synclinale dans l'axe, parallèle à celui de Dyr, se prolonge jusqu'en Tunisie. Les couches exploitées, dont l'épaisseur atteint 3 mètres, présentent des teneurs voisines de 30 % P_2O_5 . Les réserves étant pratiquement épuisées, la baisse de rentabilité et les contraintes économiques ont conduit à l'arrêt de l'exploitation et à la reconversion du site.
- La formation de Djebel Onk constitue le plus important gisement de phosphate algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation [115].

IV.9. Les phosphates de Djebel Onk

IV.9.1. Aperçu historique

La découverte des phosphates algériens a été faite à Boughai par P. Thomas en 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa en Tunisie (1885). A la fin de l'année 1906 début 1907 que L. Jouleau découvre le gisement de Djebel Onk dans le sud-est constantinois, il souligne cependant les analogies lithologiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du bassin de Gafsa. Puis il fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques de ce minerai. A partir de 1931 les phosphates font l'objet d'une première concession par la compagnie des phosphates de Constantine, qui était le principal producteur en Algérie, en effet la connaissance de la géologie régionale et des gisements progressent avec les études.

Dans les années 1951 et 1952, L.D. Visse, faisait des études pour la société de Djebel Onk, le gisement de phosphate de Djemi Djema dont il reprend avec beaucoup de détails la stratigraphie, et dresse les grandes lignes du contexte paléogéographique des gites de phosphates du sud-est Algéro-Tunisien [116].

IV.9.2. Situation géographique

La région de Djebel Onk est située au Sud-est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 Km de la frontière Algéro-Tunisienne. Cette région, constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk, forme un ensemble calcaire de 20 Km de largeur qui culmine à 1198 m

d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nemancha, qui prolonge vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel-Onk, sont d'environ 635 m.

La région de Djebel Onk, fait partie de la daïra de Bir El Ater, voir la figure IV.1ci-dessous. Son climat est semi-aride, caractérisé par des chaleurs élevées en été et des températures très basses en hiver [116].

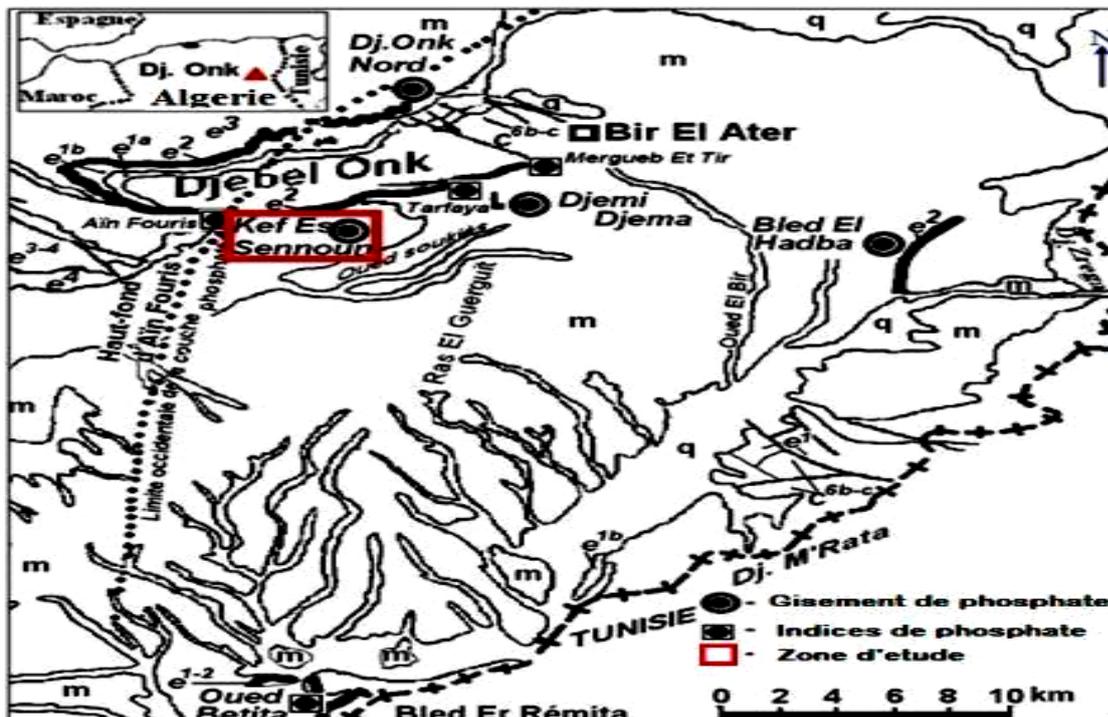


Figure IV.1 : Carte de situation géographique et géologique des gisements de phosphate de la région de Djebel-Onk (mzaghache et al, 2000).

IV.9.3. les différents gisements [116]

La région de Djebel Onk dispose une série de sept gisements répartie comme suit :

a. Le gisement de Djemi Djema : situé à 5 km au sud-ouest de la ville de Bir El Ater, la géométrie du gisement est plus favorable pour l'exploitation puisque la couche de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur n'est recouverte que de 30 à 40 m de stérile.

b. Le gisement de Kef Es 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 Djema Djema Ouest.

c. Le gisement de Djebel Onk Nord : Ce gisement est situé à 15 km à l'est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5 km de la frontière Algéro-Tunisienne, et à 9 km de gisement de phosphate de Djebel M' Rarta en Tunisie.

d. Le gisement de l'oued Betita : situé à 35 km au sud du centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1 km de la série phosphatée de Mèdes en Tunisie.

e. Le gisement de Bled El Hadba : situé à 14 km au sud-est des gisements sud de Djebel Onk et à 6 km de la frontière Algéro-Tunisienne. La couche de phospharénite est aussi épaisse que le flanc de Djebel Onk (30m).

IV.9.4.Types de phosphates

Djebel Onk est un gisement riche en Algérie et dispose des réserves importantes en phosphate. La partie productive de gisement est constitué par des phosphates de couleur claire (brun-beige) ou par des phosphates sombres (gris-noir) [117]. Par ailleurs, la couche phosphatée qui n'a pas subi d'altérations météoriques importantes a été protégée des phénomènes d'oxydation, résulte leurs teintes sombres et l'existence de composés organiques. Cependant, la présence de cette matière organique dans le phosphate noir influe considérablement sur les rendements en phosphate, en raison de la formation des mousses en quantités importantes. Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (la dimension des grains est supérieure à 2 mm). Ces deux types de faciès peuvent être qualifiés respectivement de biophospharénites et de biophospharénorudites [118].

- **Phosphate beige :** c'est des phosphates qui sont composés de trois principaux éléments, d'après des études minéralogiques, qui sont : des particules de phosphate apatitique (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo-siliceuse (5 à 6%) [119].
- **Phosphate noir :** a l'encontre de phosphate beige, le phosphate noir présente une couleur assez foncée qui est due à la présence de la matière organique. Ce minerai contient nettement moins de grains phosphatés que le minerai beige [119].

IV.10. Enrichissement du minerai de phosphate de Djebel Onk

Le champ de production de Djebel Onk connu par ses vastes réserves de minerai de phosphates dont le titre en P_2O_5 varie entre 25 et 28%. Les réserves sont de l'ordre de deux milliards de tonnes, les capacités installées permettent une production annuelle de plus de deux millions de tonnes par an avec des perspectives de développement pour doubler cette production dans les années à venir [120].

Néanmoins, le produit extrait primaire contient des matières indésirables (argiles, silice, matière organique...) qu'il faut séparer du minerai utile afin d'obtenir le produit marchand à plus de 70% TPL. Le traitement comporte deux étapes bien définies :

- La première étape : Consiste à la préparation mécanique et comprend, le concassage, le broyage et le criblage.
- La deuxième étape : C'est l'étape où s'effectue l'enrichissement du minerai, qui est assuré par deux voies de traitement (humide et sèche).

IV.11. Composition minéralogique du minerai de Djebel-Onk

Les compositions minéralogique et chimique du minerai de phosphate brut du gisement de Djebel Onk sont données respectivement dans les tableaux IV.2 et IV.3.

-Le minerai de phosphate brut de Djebel Onk est généralement dispersé en deux parties, sur le champ minéralogiques :

- l'endogangue, qui est la partie noble, soit la fluoroapatite de formule : $Ca_5(PO_4)_3 F$ ou parfois le fluor est substitué par le chlore. Cette partie représente approximativement 5% de la matière phosphatée, avec des éléments accessoires qui la constituent, comme le quartz, l'illite, l'eau et la matière organique. On trouve aussi la teneur en Al, Fe, Mg, Na et Cl dans ce minerai qui est inférieure à 0.3% pour chacun.
- La deuxième partie qui est l'exogangue, composée d'argile, de dolomite, de gypse, de silicate, de calcite, de quartz et autres. L'exogangue peut avoir trois compositions différentes : la première est principalement dolomitique carbonatée, la deuxième argilo siliceuse et la troisième est sulfatique très rare [121].

- L'exogangue carbonatée se compose principalement de :

- La dolomite ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$).
- La silice et les silicates libres représentent l'exogangue argilo siliceuse. Il y a le quartz, la silice, les feldspaths, la zéolithe, la glauconite et l'illite. Cette exogangue est chimiquement caractérisée par une teneur relativement élevée en Si et en Fe.

- L'exogangue sulfatique est également rencontrée mais rarement. La composition minéralogique du minerai brut est donnée dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Composition minéralogique du minerai brut.

Espèce minéralogique	Formule chimique
Phosphate tricalcique	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Carbonate de calcium	CaCO_3
Carbonate de magnésium	MgCO_3
Dolomite	$\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$
Hématite	Fe_2O_3
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfate de sodium	Na_2SO_4
Chlorure de calcium	CaCl_2
Quartz	SiO_2
Alumine	Al_2O_3
Fluor F	F
Matières Organiques	
Eléments en traces	Cd, Pb, Cu, Zn (ppm)

Tableau IV.3 : Composition chimique du minerai brut exprimée en oxydes.

Oxydes	% massique	Oxydes	% massique
P ₂ O ₅	27,00 – 27,50	Al ₂ O ₃	0,31 – 0,45
CaO	46,75 - 47,50	Na ₂ O	1,13 - 1,25
MgO	2,00 - 2,35	K ₂ O	0,17 - 0,20
CO ₂	8,80 - 9,10	OAF	4,20 - 5,20
Fe ₂ O ₃	0,46 - 0,50	F	3,15 - 3,50
SiO ₂	2,70 - 3,00	H ₂ O	1,95 - 2,00
SO ₃	5,40 - 6,00		
Cd, Pb, Cu, Zn (ppm)	26,00 25,00 10,00 100,00		

IV.12. Traitement de phosphate de Djebel Onk

Djebel Onk est un site de production important avec de très grandes réserves de minerai de phosphate dont le titre en P₂O₅ varie entre 25 et 28%, comme on la déjà vu. Cependant le produit primaire qui vient n'est pas tout à fait prêt pour l'utilisation puisque il contient des matières indésirables (argiles, silice, matière organique...) qu'il faut séparer du minerai utile afin d'obtenir le produit marchand à plus de 70% TPL. Le traitement se compose de deux parties, à savoir :

- La première étape : Consiste à la préparation mécanique et comprend, le concassage, le broyage et le criblage.
- La deuxième étape : C'est l'étape où s'effectue l'enrichissement du minerai, qui est assuré par deux voies de traitement (humide et sèche) [121].

IV.12.1. Préparation mécanique

C'est une méthode de traitement mécanique que le phosphate brut subit (concassage, broyage et criblage) dans le but de réduire sa dimension jusqu'à 15 mm, ainsi qu'un traitement physico-chimique pour aboutir à un produit marchand d'une teneur 65 à 77% en TPL. Le phosphate brut a une dimension primaire d'environ 1000 à 1200 mm, et une teneur d'environ 54% en TPL [121].

- **Le concassage** : Il a pour but de réduire les dimensions des blocs du minerai, jusqu'à une granulométrie de l'ordre de quelques centimètres. Le processus est en général sec, il se produit par écrasement et trituration des morceaux de minerai dans un concasseur à cône giratoire d'une ouverture de 200 mm et avec un débit d'alimentation de 600 à 1000 tonnes par heure. Avec un degré de réduction : $i = D_{\max} / d_{\text{final}} = 1000/200 = 5$ [121].

Où :

D_{\max} : Diamètre de la plus grande pierre avant concassage ; d_{final} : diamètre de la plus grande pierre après concassage, ou le diamètre désiré après concassage.

- **Le broyage** : Il consiste à réduire le minerai concassé d'une granulométrie 0 à 200 mm à un produit de 0 à 20 mm. D'où le degré de broyage : $i = D_{\max} / d_{\text{final}} = 200/20 = 10$.

Avec :

D_{\max} le diamètre du plus gros grain avant broyage ; d_{final} : diamètre du plus gros grain après broyage.

À Djebel Onk, on utilise un broyeur à marteaux composé d'un rotor et d'un stator (mobile et fixe) opérant par percussion, avec un débit d'alimentation de 300 à 350 tours/heure [121].

- **Le criblage** : Le criblage est une opération de classement dimensionnel des grains, et cela en disposant ces grains sur des surfaces perforées (tamis) qui laissent passer les grains de dimensions inférieures aux dimensions des mailles du tamis, tandis que les grains de dimensions supérieures sont retenus et évacués séparément [121].

IV.12.2. Traitement physico-chimique

Après un traitement mécanique, le minerai est acheminé vers deux voies de traitement, à savoir : Sèche et humide.

IV.12.2.1. Traitement par voie sèche (dépoussiérage)

C'est un traitement qui donne un minerai avec un taux d'humidité de 1% et environ 29% en P_2O_5 , et cela à partir de cinq opérations : le séchage, le criblage à 2 mm, le broyage, la sélection et le criblage à 0.8 mm [121].

- **Séchage au four fluidisé** : Après les opérations mécaniques on obtient un minerai humide qui est introduit dans un compartiment de séchage pour être fluidisé et séché par des gaz chauds obtenus en brûlant du pétrole dans une chambre de combustion.
- **Criblage (2 mm)** : C'est un procédé qui s'effectue sur des surfaces perforées qui laissent passer les grains de dimensions inférieures aux dimensions de la perforation tandis que les grains de dimensions supérieures sont retenus et évacués séparément dans le but d'éliminer les particules grenues dont la teneur en phosphate tricalcique est insuffisante.
- **Broyage (1 mm)** : Après criblage à 2 mm, le minerai est passé dans un broyeur à marteaux pour un broyage sélectif afin de libérer les grains de phosphate de la gangue collée.
- **Sélection** : La manipulation est réalisée par un courant d'air pour une séparation granulométrique à 80 μm : les particules fines sont entraînées par le courant d'air ascendant, tandis que les grosses tombent sous l'effet de leurs poids.
- **Criblage (0,8 mm)** : Le but de ce procédé est d'éliminer les stériles dans la tranche granulométrique $> 0,8$ mm ayant une faible teneur en TPL. Elle représente ainsi l'opération finale du traitement par voie sèche.

IV.12.2.2. Traitement par voie humide

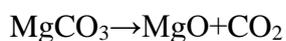
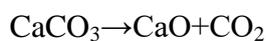
C'est un traitement qui a pour but de transformer le minerai délivré par une trémie à la maille de 15 mm au maximum après broyage et criblage, et d'une humidité comprise entre 3 à 7% avec un TPL de 54%, à un produit sec à moins de 1% d'humidité ayant une teneur en TPL 74%. Ce procédé est utilisé pour les minerais phosphatés sédimentaires, argileux peu carbonatés et contenant peu de quartz et il se compose en quatre opérations, à savoir : le débourbage, la calcination, le lavage et le séchage [121].

- **Le débourbage** : le débourbage est défini comme étant un procédé de classification, son but est d'éliminer les particules siliceuses et argileuses de l'exogangue. En effet la

silice est gênante à cause de ses réactions avec le calcaire à la température 900°C, en empêchant la dissociation des carbonates et la libération de CO₂, et cela lors du processus de la calcination. L'argile est éliminée avec de l'eau recyclée saturée en carbonates, qui aide à la floculation de ces argiles.

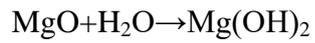
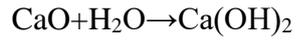
Cette opération est constituée de trois parties, à savoir : L'hydrocyclone, l'essoreuse et l'épaississeur.

- a. **Les hydrocyclones** : Ils sont utilisés pour éliminer les particules fines siliceuses. La séparation s'effectue par la force centrifuge qui crée une dépression dans l'hydrocyclone. Les particules lourdes de phosphate tombent sous l'effet de leur poids, par contre les particules fines se dirigent vers l'épaississeur de décantation.
 - b. **L'épaississeur** : C'est un équipement utilisé pour épaissir les shlamms des minerais de phosphate. Il est constitué d'un bassin cylindro-conique et bras racleurs.
 - c. **Les essoreuses** : Leur rôle est d'éliminer l'eau contenue dans le produit. Celle-ci sort avec une humidité de 10 à 12%.
- **La calcination** : l'objectif de cette opération est d'éliminer l'eau et les substances organiques, pour décomposer l'ensemble ou une partie des carbonates de calcium et pour combiner l'oxyde de calcium formé (CaO) avec la silice (SiO₂), pour empêcher sa conversion en carbonate par la réaction avec l'anhydride carbonique. Ces réactions ont lieu entre 100 et 1000°C. Le but est la décomposition des carbonates de calcium et de magnésium en oxydes CaO et MgO avec dégagement de gaz carbonique CO₂, selon les réactions suivantes :



La calcination s'effectue à une température variant de 700 à 950°C (selon les caractéristiques recherchées pour le concentré final).

- **Le lavage** : lors de la décomposition thermique des carbonates, il y a une libération de magnésium et des oxydes de calcium, le procédé de lavage consiste alors à l'élimination de ces particules. La quantité d'alcalins dans le produit à laver est proportionnelle avec le volume d'eau nécessaire pour le lavage.



- **Le séchage** : le séchage comme son nom l'indique est une opération qui élimine l'humidité.

Le minerai calciné puis lavé est finalement séché dans des fours rotatifs dans le but de réduire le taux d'humidité jusqu'à 0,5%.

Annexe

Méthodes d'analyses

Annexe : Méthodes d'analyses

1. introduction

Dans cette partie, nous allons décrire quelques méthodes d'analyses employées pour la caractérisation de l'adsorbant, à savoir : DRX, MEB, ATG/ATD, ICP et SAA.

2. Diffraction des rayons X (DRX)

2.1 Définition

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique d'analyse des solides basée sur la loi de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$. L'illustration de la loi de Bragg est donnée sur la figure 1.

Avec :

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

θ : Angle d'incidence des Rayons X ;

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X.

Elle repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle [122].

2.2. Principe

Les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction.

La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg [123].

2.3. Les avantages et inconvénients [124]

- **Avantage :** Identification de phases (élémentaire et moléculaire) ; Méthode simple, rapide et bien connue ; Analyse une vaste gamme d'échantillons.
- **Désavantage :** Seulement utile pour les matériaux cristallins ; Généralement uniquement qualitatif ; L'interprétation est difficile pour les échantillons complexes.

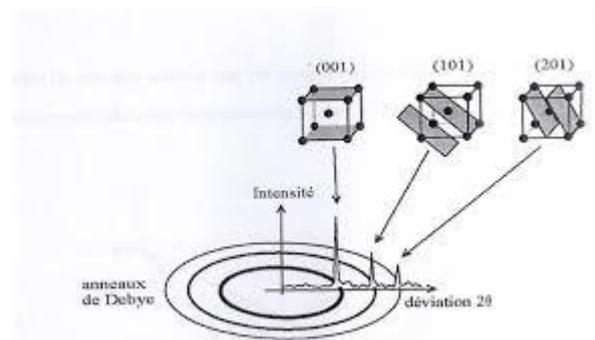
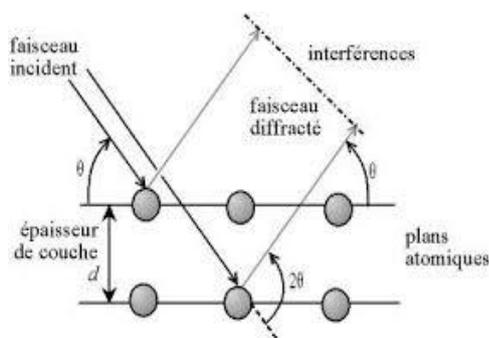


Figure .1. Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

3.1. Définition

C'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

3.2. Principe

Un faisceau d'électrons très fin balaye la surface de l'échantillon. Des électrons, ainsi que des rayons X, sont émis par la surface et collectés par des détecteurs spécifiques. Ils

permettent d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon. Le schéma est représenté dans la figure 2 [125].

3.3. Application [126]

Cette technique en constante évolution s'applique à de nombreux secteurs allant de l'industrie à la recherche, comme par exemple :

- Analyse élémentaire qualitative : tous les éléments sont détectables, sauf H et He, Li, Be et B
- Identification d'alliages métalliques
- Vérification du grade d'un acier inoxydable
- Détermination de la nature de revêtements sur coupe métallographique
- Analyse quantitative d'une céramique technique
- Identification des phases présentes dans une microstructure
- Analyse de la composition chimique des métaux et céramiques

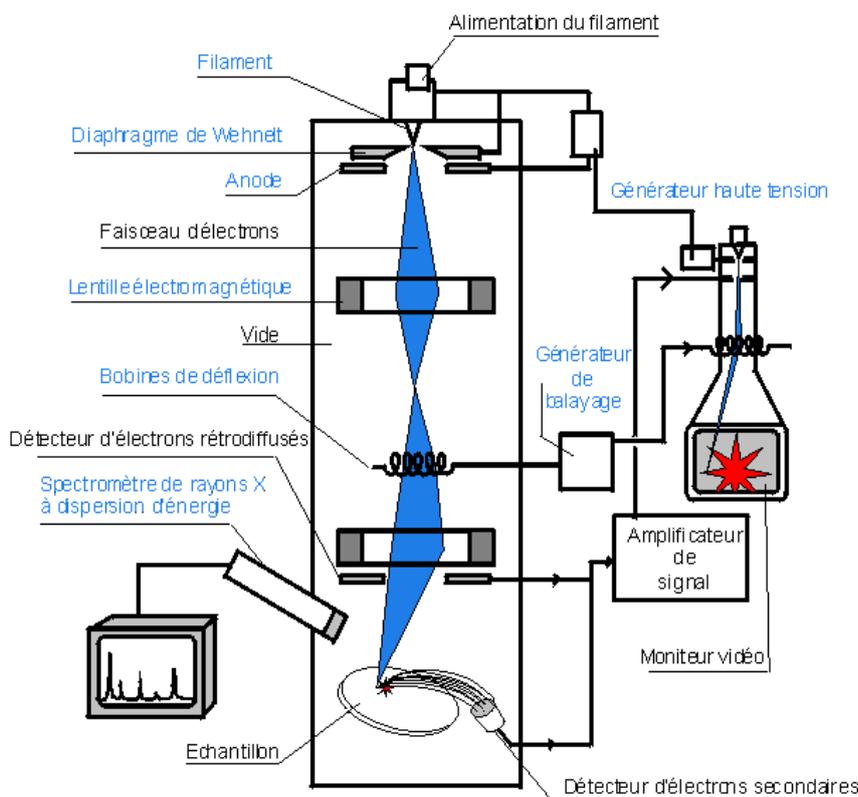


Figure .2. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage.

4. Analyse des éléments chimique (ICP) [127-128]

4.1. Définition

ICP, de son nom "*Inductively Coupled Plasma*", est une technique analytique à plasma à couplage inductif permettant de mesurer la teneur d'un élément inorganique présent dans un échantillon. Cette technique est applicable à tout type d'éléments chimiques élémentaires.

4.2. Principe

Son principe repose sur l'ionisation et la séparation des éléments pour caractériser et détecter chaque élément selon les analyseurs utilisés, et cela se produit par la minéralisation de l'échantillon solide qui est mis en solution grâce à un acide fort ou à un mélange d'acides forts ou par microondes, ensuite la préparation est introduite par vaporisation au plasma d'argon puis placée à très hautes températures.

Les sources de plasma couplées par induction peuvent être associées soit à un spectromètre d'émission atomique (spectrométrie de rayonnements visibles), ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry), soit avec un spectromètre de masse, il s'agit alors d'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry). Dans les deux cas le processus d'excitation est le même.

- avec l'ICP-AES, la mesure des émissions ioniques et atomiques des éléments présents dans l'échantillon, avec des intensités de bruit de fond très faibles.

- avec l'ICP-MS, la séparation avec un spectromètre de masse des ions correspondants aux éléments présents dans l'échantillon, avec un grand pouvoir de résolution.

4.3. Application

L'analyse par ICP permet de répondre à plusieurs types de besoins industriels :

- Confirmer la composition chimique d'un mélange
- Détecter des traces de métaux lourds : arsenic As, plomb Pb, cadmium Cd, mercure Hg...
- Vérifier la conformité des produits vis-à-vis d'un cahier des charges, d'une Fiche de Données de Sécurité (FDS) ou de spécifications fournisseurs
- Caractériser un dépôt inconnu
- Contrôler la conformité d'une formule ou d'un matériau vis-à-vis d'une réglementation en vigueur, imposant des seuils de quantification
- Homologuer une nouvelle matière minérale dans le cadre de double sourcing

- Rechercher une impureté élémentaire à l'origine d'un défaut ou d'une défaillance observée sur un produit fabriqué
- Analyse de métaux pauvres : aluminium, thalium, indium...

5. La spectroscopie atomique d'adsorption (SAA) [129]

5.1. Définition

C'est une technique qui étudie les adsorptions de lumière par l'atome libre, elle met en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser des éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm). Le schéma est présenté dans la figure 3.

5.2 Principe

Une source de rayonnement émet des radiations spécifique correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de l'échantillon à analyser. L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement. Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur. L'absorption est ensuite mesurée, elle dépend directement du nombre de particules à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte ($A = kc$, où k est un coefficient propre à chaque élément).

5.3. Application

Nous citons quelques exemples :

- L'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques ;
- Le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os ;
- L'analyse des éléments traces pour identification des pierres ;
- La dégradation des verres ;
- Le dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier ;

- L'analyse des tissus végétaux et animaux, des liquides biologiques ;
- L'analyse des aliments et boissons, et des produits industriels ;
- L'analyse des sols, engrais et sédiments.

5.4. Les avantages et inconvénient

- **Avantage** : Haute sensibilité ; Grande spécificité ; Rapidité ; Faible quantité de substance nécessaire (1 mL de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.
- **Désavantage** : Nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique ; Technique d'analyse destructrice ; Domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....) ; Nécessité d'avoir des concentrations assez faibles.

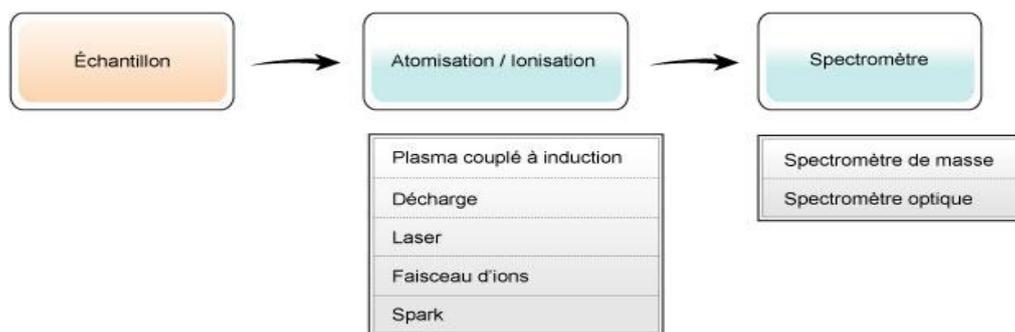


Figure 3. Schéma d'adsorption spectroscopie atomique.

6. Analyses thermiques ATD/ATG/DSC [130]

6.1. Définition

L'analyse thermique est l'ensemble des techniques qui permet de mesurer la chaleur échangée ou la masse d'un échantillon soumis à un profil de température. Les principales techniques sont la DSC, l'ATD, l'ATG, la STA et la thermogravimétrie haute pression.

6.2. Principe

Chaque technique a son propre principe et type d'analyse, on cite :

- **Le principe d'analyse thermique gravimétrique ATG**: L'ATG est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse

peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz).
Voir le schéma de la figure 4.

- **Type d'analyse** : Détermination de la perte de masse lors de la fusion, de la déshydratation, de séchage, de décomposition.

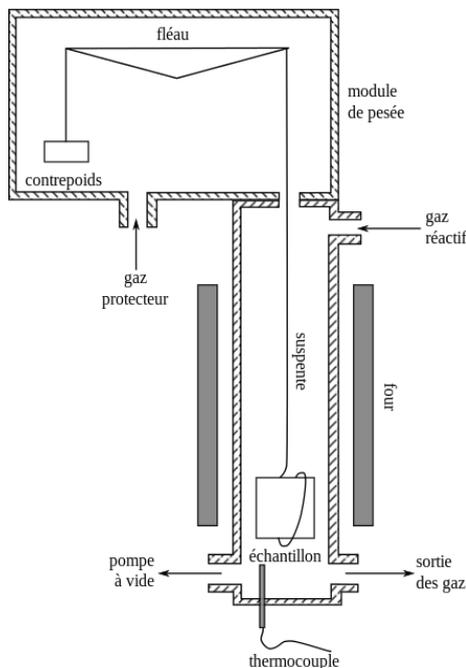


Figure 4. Principe fonctionnement du système ATG.

- **Principe d'Analyse Thermique différentielle ATD** : L'ATD est une technique mesurant la différence de Température entre un échantillon et une référence 'matériau inerte thermiquement en fonction du temps ou de température lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Voir figure 5.
- **Type d'analyse** : Détermination des températures de décomposition ; Evolution des matériaux soumis à une élévation de température ; Détermination des températures de transformation de phases des matériaux.

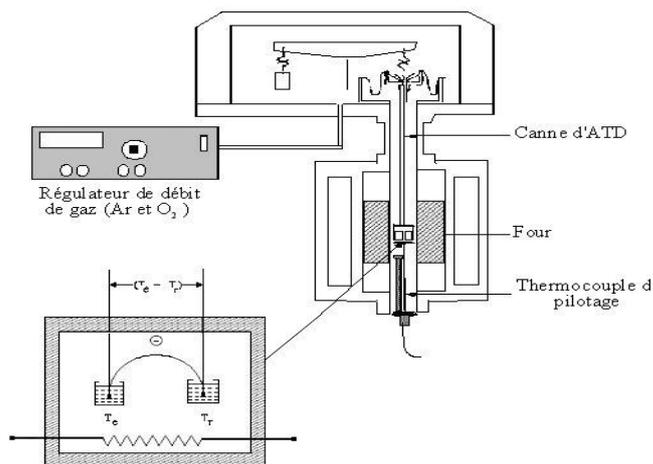


Figure 5. Principe fonctionnement du système ATD

- **Principe de la calorimétrie différentielle (DSC) :** La DSC est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température sous atmosphère contrôlée. Voir figure 6.
- **Type d'analyse :** Détermination de la température des transformations physico-chimiques (fusion, de cristallisation, de transition vitreuse, d'évaporation, de séchage, de décomposition...); Détermination de la chaleur spécifique des différentes transformations physico-chimiques (fusion, cristallisation, transition vitreuse, évaporation, séchage, décomposition...); Degré de cristallinité; Stabilité avec la température et pureté.

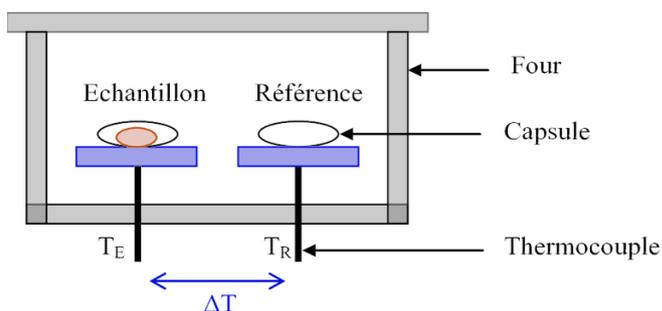


Figure 6. Schéma représentatif du principe de fonctionnement du système DSC.

Conclusion

Conclusion générale

La dégradation de notre environnement constitue un sujet majeur de santé publique et de l'environnement, en particulier la pollution des eaux, qui représente un des aspects les plus inquiétant de la dégradation du milieu naturel et donc de son équilibre. En effet, les rejets urbain, industriel et agricole de plus en plus abondants, constituent un danger croissant pour le milieu naturel, leurs charges en matières en suspension et en substances dissoutes souvent toxiques altèrent et dégradent la qualité des eaux. Notre région est essentiellement entourée par des zones industrielles qui rejettent leurs polluants à Oued Soummam constitue une source de pollution importante. L'un de ces polluants qui représente un danger pour la santé de l'homme ainsi qu'à l'environnement c'est les colorants. En effet leur résistance à la biodégradabilité, leur toxicité, et surtout leur utilisation dans plusieurs secteurs présente un grand risque.

Ainsi, pour contribuer à l'élimination de ces colorants nous avons choisi la technique d'adsorption, car elle représente la méthode la plus favorable grâce à sa simplicité et son faible coût mais surtout à son efficacité, son principe repose sur les forces d'attractions adsorbant-adsorbat.

Cette synthèse bibliographique nous a permis d'identifier les différents mécanismes dont la compréhension est nécessaire à l'étude de l'adsorption. Différents modèles théoriques permettant de connaître la quantité adsorbée en fonction de la concentration, de la température et de la pression ont été présentés, ainsi qu'une cinétique d'adsorption de différents degrés de complexité (cinétique du premier ordre, cinétique de second ordre). Au final, le choix de la relation dépendra du type d'isotherme selon la classification de l'IUPAC. Les paramètres thermodynamiques ont été présentés (ΔG , ΔH et ΔS), d'une façon général le processus d'adsorption est toujours accompagné d'un phénomène d'échange thermique qui peut être soit endothermique ($\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta H < 0$), la variation de l'enthalpie libre (ΔG) pour les différentes températures donne la nature du processus d'adsorption spontanée ($\Delta G < 0$) ou non spontanée ($\Delta G > 0$), ainsi que la valeur de l'entropie utilisée pour l'étude de l'évolution d'un système et donne une signification par rapport à l'affinité du matériau si ($\Delta S > 0$) il y a une bonne affinité, si ($\Delta S < 0$) alors il y a une mauvaise affinité.

Le choix de l'adsorbant est basé sur des critères de préférence tels que la sélectivité entre les composants à adsorber et les constituants à laisser passer, la capacité d'adsorption

pour les composants à retenir, en effet la surface spécifique joue un rôle important dans le choix de l'adsorbant. Plus la structure poreuse est développée et la surface spécifique est grande plus la capacité d'adsorption est meilleure. Ainsi, la présence des micropores dans le matériau entraîne une augmentation considérable dans sa capacité d'adsorption sauf dans les molécules volumineuses.

La présence des quantités considérables en phosphates naturels Algériens de Djebel Onk, pauvres en P_2O_5 , considérés comme rejet, nous a incités à utiliser ce matériau comme bioadsorbant et lui conférer les propriétés de surfaces afin de mieux le valoriser en montrant ses capacités d'adsorption et son aptitude d'être régénéré.

L'optimisation des paramètres opératoires du processus d'adsorption est nécessaire pour une meilleure adsorption, en effet certains paramètres influencent sur le rendement de l'adsorption, comme la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, les conditions opératoires telles que la température de la solution, le pH du milieu, la vitesse d'agitation et le temps de contact.

Références bibliographiques

- [1] Zaher Al Barakeh, Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs – méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution, Thèse de doctorat, 'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, France, (2012).
- [2] Bentahar Yassine, physico-chimie des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis, (2016).
- [3] S. Ait-ouali, Y. Sid Abdelkader, Élimination d'un colorant cationique par des rejets de phosphate naturel de Djebel Onk (Tébessa-Algérie), Mémoire master, université A. Mira, Bejaia P 1-2, (2016).
- [4] Vincent Loizeau, Prise en compte d'un modèle de sol multi-couches pour la simulation multi-milieux à l'échelle européenne des polluants organiques persistants E, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2014).
- [5] François, R. Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Ediscience international, Paris, (2000).
- [6] Zaher Al Barakeh, Suivi de pollution atmosphérique par système multi-capteurs – méthode mixte de classification et de détermination d'un indice de pollution, Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne, France, (2012).
- [7] Owa F. W. Water pollution: sources, effects, control and management international letters of natural sciences, 3, 1-6. (2014).
- [8] Belhadj, M. Z. Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda. Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, (2017).
- [9] Guergour, S. Élimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Mémoire de magistère. Université Ferhat Abbas-Setif-1, (2014).
- [10] Bensaha, S. Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane. Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (2018).
- [11] Khelifi O., Mehrez I., Younsi M., Nacef M., Affoune A. M. Adsorption du méthylorange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue. Larhyss Journal, 145-156, (2018).

- [12] Assaad. A, Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France, (2014).
- [13] Khalfaoui, M. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, (2012).
- [14] Zaimeche Saida, Contribution a l'étude de l'action d'agents polluant sur des végétaux bioindicateur, Thèse doctorat, Université des frères Mentouri, Constantine, (2015).
- [15] Les dossiers scientifiques du CNRS : l'eau, Chouteau, (2004).
- [16] Mansoor Iqbal, Textiles dyes, Associé de recherche principal, textile complexe des laboratoires PCSIR, Université de karachi, Pakistan, (2008).
- [17] Aiguilles Howard L, Fibres textiles, colorants, finitions et procédés, 1^{ère} édition, New Jersey, USA, (1986)
- [18] Z. Elodie, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [19] Encyclopédie universalis, Les colorants, (2003).
- [20] Heinrich Zollinger, Chimie des couleurs. Synthèse, propriétés et applications des colorants et pigments organiques. 3e édition révisée, (1987).
- [21] P. Cooper, Color in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 9-21, (1995).
- [22] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 87-92, (2001).
- [23] U. Pagga, D. Brown, Photocatalyseur d'oxyde de zinc pris en charge pour la décoloration et la minéralisation des eaux usées de colorant orange G sous irradiation UV365. 479-491, (1986).
- [24] Benkhodja Née Graba Zahra, Etude comparative des propriétés d'adsorption des phosphates bruts et traités utilisés pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université A.Mira, Béjaia, p48, (2016)

- [25] H. Ben Mansour et al. *Revue des Sciences de l'Eau*, 209-238, (2010).
- [26] F. Yuzhu, T. Viraraghavan, Décoloration fongique des eaux usées de colorant, *la revue : Bioressources technologie*, 251-62, (2001).
- [27] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Testing Dyes in HPC/DR systems, *Environ. Mutagen.* 101-120, (1985).
- [28] Rehn L. Tumeur de la vessie chez les travailleurs de la fuchsine, *Arch Klin Chir.* 588–600, (1895).
- [29] H. Øllgaard, L. Frost, J. Galster and O. C. Hansen, Survey of azo-colorants in Denmark, Consumption, use, health and environmental aspects, Danish Technological Institute, Environment, Denmark, (1998).
- [30] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Le test des comètes dans huit organes de souris: résultats avec 24 composés azoïques. 11-26, (2000).
- [31] IARC, World health organization, International agency for research on cancer. Dans : *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs"*, Lyon, France, 29 p, (1982).
- [32] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Nitric oxide : physiology, pathophysiology, and pharmacology, *Pharmacol. Rev.* 43 109–142, (1991).
- [33] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith Recherche sur les mutations / Examens en toxicologie génétique, 101-243, (1982).
- [34] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Synthèse et caractérisation des métabolites N-déméthylés de la verte malachite et du vert leuco malachite .*Chem. Res. Toxicol.* 285-294, (2003).
- [35] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V. Rao, Augmentation de l'effet de la verte malachite sur le développement de lésions hépatiques pré-néoplasiques induites par la N-nitrosodiéthylamine chez le rat, *Carcinogenesis.* 839-845, (1991).
- [36] K.V. Rao, inhibition de la synthèse d'ADN dans les cultures d'hépatocytes primaires de rat par le vert de malachite: un nouveau promoteur de tumeur hépatique, *Toxicol. Lett.* 107-113, (1995).

- [37] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagénicité et cancérogénicité en relation avec la formation d'adduits à l'ADN chez les rats nourris au vert de leucomalachite, Étude comparative, 55-63, (2002).
- [38] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, J. Soc. Dyers Color, 166-168, (1981).
- [39] K. Kwasniewska, Biodégradation du cristal violet (chlorure d'hexaméthyl-p-rosaniline) par les levures rouges oxydantes, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 323-330, (1985).
- [40] J.A. Bumpus, B.J. Brock, Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, Appl. Environ. Microbiol. 1143-1150, (1988).
- [41] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. Chem. Res. Toxicol. 285-294, (2003).
- [42] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, Mutation research, 55-63, (2002).
- [43] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Biodégradation des colorants triphénylméthanes, La revue : Technologie Microb Enzyme, 185-91, (1998).
- [44] Au, S. Pathak, C.J. Collie, T.C. Hsu, Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, Mutation Research, 269-276, (1978).
- [45] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, Journal of environmental health, 7-12, (1978).
- [46] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, Les rapports de cas Urologie, (1977).
- [47] F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine, J. Urol. 775-778, (1968).
- [48] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, Reaction to indigo carmine, J. Urol. 132-133, (1976).
- [49] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine, Endoscopy. 119-123, (1982).

- [50] J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, Long-term toxicity of indigo carmine in mice, *Food Cosmet. Toxicol.* 167–176, (1975).
- [51] I. F. Gaunt, P. Grasso, I S. Kiss, S.D. Gangolli, Short-term toxicity study on indigo carmine in the pig, *Food Cosmet. Toxicol.* 17–24, (1969).
- [52] J.A. Hawkins, Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, 1-339, (1987).
- [53] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, The effect of erythrosin B on infective larvae of bovine gastrointestinal nematodes, *Vet. Parasitol.* 35-41, (1984).
- [54] J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, Field efficacy of a morantel sustained release bolus for control of gastrointestinal nematodes in yearling steers, *Vet. Parasitol.* 229-238, (1985).
- [55] J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, Potentiation of the antiviral activity of poly r(A-U) by xanthene dyes, *Cell. Biol. Int. Rep.* 1075-1084, (1990).
- [56] J.R. Broome, M.F. Callaham, Xanthene dye-sensitized photooxidation in the black imported fire ant, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 883-886, (1975).
- [57] J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, Field and Laboratory Efficacy Studies of Erythrosin B for *Musca domestica* (Diptera: Muscidae) and *Drosophila robusta* (Diptera: Drosophilidae) Control, *J. Econ. Entomol.* 171-174, (1989).
- [58] J.R. Broome, M.F. Callaham, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, Les effets du rose du Bengale sur la fourmi de feu importée, *Solenopsis richteri* (Forel), *Comp Biochem Physiol C Comp Pharmacol*, 117-21, (1975).
- [59] J.D. Spikes, R. Straight, Processus photochimiques sensibilisés dans les systèmes biologiques, *Revue annuelle de chimie physique*, 409-436, (1967).
- [60] T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, Photodynamic action in insects I Levels of mortality I, dye-fed light-exposed house flies, *Environ. Entomol.* 1092-1096, (1973).

- [61] Manahan S.E. *Environmental chemistry*. Lewis publishing, 6^e édition, Atlanta, GA, USA, CRC Press, (1994).
- [62] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *JSDC*, 38-41, (1998).
- [63] Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, An article of the journal, *Revue des sciences de l'eau*, Issue 3, (2011).
- [64] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).
- [65] Santé Canada, Sous Produits de Chloration et de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [66] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, Risques pour la santé liés à la consommation de sous produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladies chroniques au Canada*, 103-115, (1998).
- [67] Vincent Rocher, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination des polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de doctorat. Université de pierre et Marie Curie, (2008).
- [68] <https://condorchem.com/fr/blog/traitement-biologique-des-eaux-usees/>
- [69] Benkhodja Née Graba Zahra, Etude comparative des propriétés d'adsorption des phosphates bruts et traités utilisés pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université A.Mira, Béjaia, 51-53, (2016).
- [70] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de doctorat, Université de Toulouse(2007).
- [71] E.Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat. Université de Strasbourg-France, (2011).
- [72] M.Boutchiche, Etude de la capacité d'adsorption d'un charbon actif végétal sur le méthyl parabène, Mémoire master, Université Dr. Tahar Moulay, Saida, (2018).

- [73] Low K. S., Lee C. K., Kong L. Y. Decolorisation of crude palm oil by acid activated spent bleaching earth, *Journal of Chemical Technology et Biotechnology*, 67-73, (1998).
- [74] Weng C. H., Tsai C. Z., Chua S. H., Sharma Y. C. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay, *Separation and Purification Technology*, 54, 187–197, (2007).
- [75] Beldjilali, H. Effet de la texture et de la morphologie d'une matrice d'hydroxyde double lamellaire sur l'adsorption : Application sur un colorant textile. Mémoire de magister. Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).
- [76] Larakeb, M. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation- floculation. Thèse de doctorat. Université Mohamed khider, Biskra, (2015).
- [77] Zahaf, F. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat. Université Mustapha stambouli, Mascara, (2017).
- [78] Belayachi, A. Elimination d'un colorant anionique par adsorption, Électro coagulant, Fenton. Thèse de doctorat en chimie. Université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem, (2016).
- [79] Giles H., Smith D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 755-765, (1974).
- [80] Rorrer G., Huang F., Hussein M. A. Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2170- 2178, (1993).
- [81] Özacar M., Ayhan S. I. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 565–572, (2005).
- [82] Balbuena, B. B., Lastoskie, C., Gubbina, K. E., Quirke, N. (1992). Theoretical interpretation and classification of adsorption isotherms for simple fluids. *Fundamentals of adsorption*, Kyoto.
- [83] P. Molle, Filtres plantes de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore, Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, France, (2003).
- [84] N. Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micros-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire de master, Université Ibn Zohr Agadir, Maroc, (2004).

- [85] Hocine. S, Assam. K, Elimination du cadmium par adsorption sur le phosphate naturel algérien (Djebel Onk), Mémoire de master, Université A.Mira, Bejaia, (2013).
- [86] Boukraa, D. Saiah, F. Traitement des eaux de rejets par sorption de colorant organique sur des argiles anioniques type HDL et comparaison avec des matériaux mésoporeux et macro-mésoporeux hiérarchisés. Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf, Oran, (2010).
- [87] Rajai, M. Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux. Mémoire de magister. Université Ferhate abbas, Setif, (2014).
- [88] Sarra, B. Etude des phénomènes d'adsorption par la spectroscopie IRTF. Thèse de doctorat. Université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem, (2018).
- [89] E.Koller, Aide-mémoire, génie chimique 1ère édition, Dunod, Paris, (2001).
- [90] F. A. Batzias, D. k. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems, Bioresource Technology, (2007).
- [91] L.Khezamiet R. Capart, Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, 223– 231, (2005).
- [92] Y.Onal, C. Akmil. Baçar, Ç. Sarici. Ozdemir, Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon, journal of Hazardous Materials,, P 194-203, (2007).
- [93] R. Gervy, Les phosphates et l'agriculture, Dunod, Paris, p.129-137, (1976).
- [94] Zemoura Abd El Kader, Étude comparative de quelque méthode de dosage du phosphate assimilable des sols calcaire à des sols semi-arides, Mémoire d'ingénieure, Université de Elhadj Lakhdar, Batna, (2005).
- [95] C.Bliefert, R.Perrauib, chimie de l'environnement de Boeck, France, (2001).
- [96] N.Malek Benabdeslam, Influence de la matière organique du phosphate noir de Djebel-Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement, Thèse de doctorat, Université A.Mira Béjaia, (2007).
- [97] M.A.Rolando, R.Malherb, Adsorption and diffusion in nanoporous material, Taylor and Francis Group, (2007).

- [98] R. Kechired, Typologie géochimique et géostatistique des minerais des phosphates du gisement de Bled El Hadba – Djebel Onk, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2011).
- [99] A.G.Fischer, D. Jerome, Geochimistry of minerals containing phosphorus, Environmental phosphorus handbook, John wiley and sons, New-York, London, Sydney, Toronto, (1973).
- [100] Mc Clellan. G.H et Lehr J.R– Cristal chemical invistigation of natural apatites, Amer, Min 54, (1969).
- [101] Dassamiour Mohamed, Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun –Djebel Onk (Algérie Orientale), Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2012).
- [102] M. Larouci, Etude de la caractérisation et de la valorisation des phosphates sédimentaire de Djebel Onk-Algérie-, Thèse de doctorat, Université Orléans, (1988).
- [103] S.Chabou-Mostefai, Etude de la série phosphatée tertiaire de Djebel Onk (Algérie). Stratigraphie, pétrographie, minéralogie et géochimie, Thèse de doctorat, Université de Marseille, (1987).
- [104] H.Leila, B.Samia, Adsorption d'un colorant organique sur les phosphates naturels issus de la région de Djebel Onk, Mémoire de master, Université A. Mira, Bejaia, (2011).
- [105] N.Barka, Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photolytique sur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Maroc, (2008).
- [106] F.Malash,M.I.El-Khaiary, Methylenblue adsorption by the waste of Abu – Tartour phosphate rock, journal of colloid and Interface Science, P 537-545, (2010).
- [107] Archive de documents de la FAO, Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe, département du développement durable, (2008).
- [108] M. Sarioglu, A. May, Y. Cebeci, Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, Desalination, 303-311, (2005).

- [109] E. Keleş, A. K. Özer, S. Yörük, Removal of Pb^{2+} from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade), *Desalination*, 124–128, (2010).
- [110] S. Saxena, S.F. D'Souza, Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environ. Int.* 32, 199 – 202, (2006)
- [111] N. Bezzi, T. Aifa, S. Kennouche, S. Hamoudi, D. Merabet, Tests d'adsorption d'acide aminés sur le phosphate naturel de la couche d'El Hadba, Djebel Onk Algérie, *Chemical engineering transactions*, 643-648, (2012).
- [112] N.Barka, S.Qourzal, A.Assabane, A.Nounah, Y.Ait Ichou, Removal of Reactive yellow 84 from aqueous solutions by adsorption onto hydroxyapatite, *J. Saudi. Chem. Soc.* 15, 263-267, (2011).
- [113] USGS Minerals year book-Phosphate Rock (January 2015).
- [114] P.Blazy, E.A.Jdid, Fragmentation appliquée aux minerais métalliques, *Techniques de l'ingénieur*, (2001).
- [115] N.Bezzi, Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled EL Hadba Djebel-Onk (Tebessa), Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif, (2005).
- [116] Benkhodja Née Graba Zahra, Etude comparative des propriétés d'adsorption des phosphates bruts et traités utilisés pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université A.Mira, Béjaia, 32-34, (2016).
- [117] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslam, H. Arkoub, Caractérisation physico chimique du minerai de Bled-El Hadba, Djebel Onk-Tébessa, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 26 (6) 5-23, (2001).
- [118] J. P. Prian, Ph. Cortial, BRGM, Rapport d'expertise géologique, Étude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk, (1993).
- [119] F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, Considérations cinétiques dans la flottation du minerai de phosphate, *Technologie avancée des poudres*. 16 (4) 347–361, (2005).
- [120] N. Bezzi, T. Aifa, D.Merabet and J.Y. Pivan, Propriétés magnétiques de la formation portant Bled El Abda, (Djebel Onk, Algérie). Conséquences sur l'enrichissement du gisement de minerai de phosphate, *J. Afr. Earth. Sci.* 50 255–267, (2008)

- [121] Benkhodja Née Graba Zahra, Etude comparative des propriétés d'adsorption des phosphates bruts et traités utilisés pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Thèse de doctorat, Université A.Mira, Béjaia, 39-41, (2016).
- [122] <https://liec.univ-lorraine.fr/content/fiche-ic-otelo>, Fiche DRX, Université de Lorraine, France.
- [123] <http://crapcexpertise.dz/activity/technologies/drx>
- [124] <http://www.gcmlab.ca/analyse-de-materiaux/cristallographie/>, Fiche cristallographie, Université de Montréal, Canada.
- [125] Thibaut Gerard, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), Thèse de doctorat, École Nationale supérieure des mines, Paris, 2013
- [126] Bouchaala Nader, Etude des propriétés structurale et physico-chimique des systèmes Nd-Fe-Co, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2017.
- [127] <https://filab.fr/laboratoire-analyse-icp>
- [128] Ludovic Bellot-Gurlet, Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne, Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, France, 1998.
- [129] I. Adouani, Cours de chimie analytique, 3 ème année docteur en pharmacie, Chapitre VI : La spectroscopie atomique (S.A), Université Ferhat Abbas, Sétif.
- [130] Centre national de recherche de science de matériaux, Service d'analyse commun, Laboratoire d'analyse thermique (ATD/ATG/DSC), Technopôle Borj Cedria, Tunisie.

Résumé.

La pollution de notre environnement présente un sérieux problème, elle peut être sous différentes formes, ainsi elle peut se trouver à des différents endroits à savoir : la pollution de l'atmosphère, la pollution des sédiments, la pollution de l'eau. Notre environnement est donc directement touché à différents niveaux par cette pollution qui est dans la plus part des cas causée par l'activité humaine, essentiellement les zones industriels qui émettent leurs polluants dans les eaux.

Parmi ces polluants, on y trouve les colorants, qui constituent une grande menace sur l'environnement et sur les êtres vivants vu leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation, leur toxicité et leur utilisation dans plusieurs secteurs.

Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement sont mis en œuvre, y compris, la technique d'adsorption, qui est simple, adéquate et efficace, et ce, en utilisant un nouvel adsorbant naturel biodégradable à base des rejets de phosphates naturels.

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

L'objectif de notre étude est d'éliminer les colorants par adsorption sur les rejets des phosphates naturels de la région de Djebel-Onk (Tébessa) et par la même occasion valoriser les rejets du minerai de phosphates naturels abondant et peu coûteux.