

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire de Génie de l'Environnement

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

Mr HACHMAOUI Yougourta et Mr AMRANE Wacim

Thème

Modélisation par un plan composite de l'adsorption d'un mélange de deux colorants (le jaune brillant et le bleu de méthylène) sur le phosphate naturel de Djebel Onk

Soutenu le 29/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr H. KHIREDINE	Professeur	Université de Bejaia	Président
Mme S.YALA	Maitre conférence classe B	Université de Bejaia	Examinateur
Mme S.MESKI	Maitre conférence classe A	Université de Bejaia	Encadrant
Mme O.BIBBA	Doctorante	Université de Bejaia	Co-encadrant

Année Universitaire : 2021/2022



Remerciements

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

Nos plus vifs remerciements vont à notre promotrice M^{me} S. Meski pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire, pour nous avoir guidé tout au long de cette période de stage, pour ces conseils qui nous ont permis de réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier vivement M^{me} Biba pour sa précieuse aide et surtout sa gentillesse.

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

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

Nous tenons également à remercier toute l'équipe de laboratoire LGE, et tous nos amis et collègues de la section.

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



DEDICACES

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL :

A ma très chère Mère et à mon cher Père, en témoignage et en gratitude de Leurs dévouements, de leurs soutiens permanent durant toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités, leurs réconforts moral, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation et mon instruction pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite.

Ma chère sœur.

Mon cher frère.

A toutes ma grande famille.

A mon binôme.

A tous mes enseignants et mes camarades.

Yougourta

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail tout d'abord :

A ma chère et admirable mère qui a toujours été présente pour moi et qui m'a toujours soutenu dans ma vie et tout au long de mon parcours

Scolaire.

A mon cher père qui m'a toujours encouragé et soutenu.

A mon grand frère Massi et ma sœur Daya qui m'ont apporté leur soutien moral et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A mes tantes, mes oncles, mes cousins et mes cousines (Hania, Nacim, Yasmine, Nesrine, etc ...).

A mes grands parents « Youcef et Aicha » je leur souhaite une longue vie.

A toute ma famille sans exception.

A mon binôme avec qui j'ai eu le plaisir de partager ce stage, ainsi

Que sa famille.

A tous mes amis pour leur aide et leurs précieux conseils tout au long de la réalisation de ce travail.

Wacim

Table des matières

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1 Introduction	6
I.2 Les colorants synthétiques	6
I.2.1 Définition	6
I.2.2 Propriétés des colorants	7
I.2.3 Utilisations des colorants	7
I.3 Classification des colorants	7
I.3.1 Classification chimique	7
I.3.2 Classification tinctoriale	9
I.4 Les colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé	10
I.4.1 Impact environnemental	10
I.4.2 Impact sur la santé humaine.....	10
I.5 Les normes algériennes des rejets industriels.....	10
I.6 Procédés de traitement des colorants	11
I.6.1 Méthode biologique.....	11
I.6.2. Méthode chimique	12
I.6.3. Méthode physique	12

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les phosphates naturels

II.1 Introduction	17
II.2 L'adsorption	17
II.2.1 Définition.....	17
II.2.2 Types d'adsorption.....	17
II.3 Le mécanisme d'adsorption	18
II.4 Isotherme d'adsorption	19
II.5 Facteurs influençant sur l'adsorption	20
II.5.1 La nature de l'adsorbat	21
II.5.2 Les conditions opératoires	21
II.5.3 Nature de l'adsorbant	22
II.6 Choix de l'adsorbant.....	22

II.6.1 Les phosphates naturels et les apatites	23
II.7 Les phosphates algériens	23
II.7.1 Aperçu sur les phosphates algériens	23
II.7.2 Aperçu géologique sur les phosphates de Djebel Onk	24
II.7.3 L'origine et formation des gisements du phosphate	26

Chapitre III : Préparation et caractérisation du phosphate naturel

III.1. Préparation granulométrique du phosphate naturel.....	32
III.2. Caractérisation du phosphate naturel	32
III.2.1. Caractérisation physique	32
III.2.2. Le pH de point de charge nulle (pHPZC)	35
III.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR).....	36
III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	40

Chapitre IV : Adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel

IV.1. Matériels et Réactifs.....	45
IV.2. Procédure expérimentale du processus d'adsorption	47
IV.2.1. Préparation de la solution mère du JB	47
IV.2.2 Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible	47
IV.2.3. Essais d'adsorption	49
IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de JB	50
IV.3.1. Effet du temps de contact.....	50
IV.3.2. Effet de la concentration initiale de la solution.....	51
IV.3.3. Effet de pH de la solution	52
IV.4. Isothermes d'adsorption	54
IV.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	55
IV.4.1.1 Isotherme Langmuir	55
IV.4.1.2. Isotherme Freundlich.....	56
IV.5. Cinétique d'adsorption	60
IV.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre	60
IV.5.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	62

Chapitre V : Modélisation de l'adsorption d'un mélange de colorants sur le phosphate naturel par un plan composite

V.1. Définition des plans d'expérience	67
V.2. Principe des plans d'expériences	67
V.3. Différents modèles des plans d'expériences	68
V.3.1. Les plans composites centrés.....	68
V.4. Protocole expérimental et préparation du mélange	69
V.5. Domaine d'étude du plan d'expériences	70
V.5.1. Choix des facteurs étudiés	70
V.5.2. Choix de la réponse.....	72
V.5.3. Choix du plan expérimental	72
V.6. Elaboration du modèle de second ordre et calcul des coefficients.....	74
V.6.1. Etablissement des modèles	75
V.6.1.1. Estimation des coefficients des modèles	75
V.7. Analyse statistique.....	76
V.7.1. Signification des coefficients	76
V.7.2. Validation des équations des modèles	80
V.7.2.1. Recherche du biais des modèles.....	80
V.7.2.2. Test de signification de la régression	81
V.7.2.3. Comparaison entre les réponses estimées et les réponses expérimentales ..	82
V.7.3. Coefficient de détermination	84
V.7.4. Analyse des résidus.....	85
V.8. Analyse graphique des résultats	87
V.8.1. Effet des interactions (X_{13}) : temps – [BM] et (X_{34}) : [BM]-[Csusp] sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène	87
V.8.2. Effet des interactions(X_{12}) : temps -[JB]) et (X_{14}) : temps -[Csusp] sur le taux d'adsorption du jaune brillant	89
Conclusions et Perspectives.....	93

Liste des figures

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les phosphates naturels

Figure II.1 : Schéma du mécanisme d'adsorption	19
Figure II.2 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon Giles et al 1960	19
Figure II.3 : Situation géographique de Djebel Onk dans la région de Tébessa	25

Chapitre III : Préparation et caractérisation du phosphate naturel

Figure III.1 : Détermination du pH du point de charges nulles du phosphate naturel.	36
Figure III.2 : Représentation schématique de l'infrarouge	36
Figure III.3 : Spectre infrarouge du phosphate naturel.....	37
Figure III.4 : Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl)	39
Figure III.5 : Diffractogramme des rayons X du phosphate naturel.	40
Figure III.6 : Représentation schématique d'une ATG	41
Figure III.7 : Analyse thermogravimétrique de phosphate naturel	42

Chapitre IV : Adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel

Figure IV.1 : Formule chimique du jaune brillant.	46
Figure IV.2 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-visible	47
Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du jaune brillant.	49
Figure IV.4 : Dispositif expérimental	50
Figure IV.5 : Evolution de taux d'adsorption en fonction du temps de contact.....	51
Figure IV.6 : Evolution de taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale.	52
Figure IV.7 : Evaluation de taux d'adsorption du JB et de pH_{Final} à $T=120min$ en fonction de $pH_{Initial}$	53
Figure IV.8 : Isotherme d'adsorption des ions du colorant JB sur PN	55
Figure IV.9 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de JB sur PN.....	58
Figure IV.10 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption de JB sur PN	58
Figure IV.11 : Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-premier ordre	61
Figure IV.12 : Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-seconde ordre	63

Chapitre V : Modélisation de l'adsorption d'un mélange de colorants sur le phosphate naturel par un plan composite

Figure V.1 : Représentation schématique de plan composite centré (deux facteurs $k=2$) ...	69
Figure V.2 : Variables centrés réduites	72
Figure V.3 : Représentation des effets principaux et les interactions significatives pour les deux modèles retenus (a) : Y_{JB} et (b) : Y_{BM}	79
Figure V.4 : Comparaison entre les valeurs des réponses estimées et celles donnés par les expériences pour le taux d'adsorption du bleu du méthylène.	83
Figure V.5 : Comparaison entre les valeurs des réponses estimées et celles donnés par les expériences pour le taux d'adsorption du jaune brillant.	84
Figure V.6 : Diagramme des résidus des deux réponses.	85
Figures V.7 : Courbes isoréponses des interactions : (a) : Temps- [BM] et(b) : [BM] [Csusp] influençant le taux d'adsorption du bleu de méthylène	88
Figures V.8 : Courbes isoréponses des interactions : (a) : Temps- [JB] et(b) : Temps- [Csusp] influençant le taux d'adsorption du jaune brillant.....	90

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	6
Tableau I.2 : Principaux colorants selon leur structure chimique	8
Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants.....	9
Tableau I.4 : Les normes Algériennes de rejets des effluents liquides.....	11

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les phosphates naturels

Tableau II.1 : Composition chimique de minerai de phosphate de Djebel Onk	25
---	----

Chapitre III : Préparation et caractérisation du phosphate naturel

Tableau III.1 : Caractéristiques physique du phosphate naturel.	35
Tableau III.2 : Position et indentification des bandes observées par l'IR pour le phosphate naturel.....	38

Chapitre IV : Adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel

Tableau IV.1 : Quelques propriétés physique et chimiques du jaune brillant	46
Tableau IV.2: Les constantes déterminées à partir des deux modèles (Langmuir et Freundlich)	59
Tableau IV.3: Valeurs de R_L pour différents concentrations initiales en JB.	59
Tableau IV.4: Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre.....	61
Tableau IV.5: Constantes du modèle de pseudo-seconde-ordre.	63

Chapitre V : Modélisation de l'adsorption d'un mélange de colorants sur le phosphate naturel par un plan composite

Tableau V.1 : Domaine d'étude.....	70
Tableau V.2 : domaine d'étude du plan composite à quatre facteurs.	73
Tableau V.3 : Matrice des essais et les résultats de chaque essai.	74
Tableau V.4 : La matrice de dispersion.	75
Tableau V.5 : Valeurs des coefficients du modèle de second ordre des réponses	76
Tableau V.6 : Valeurs de variance de reproductibilité pour chaque réponse.....	77
Tableau V.7 : Valeurs des t_j pour chaque réponse.....	78
Tableau V.8 : Valeur de F_{exp} et F_q (tabulées) pour les réponses étudiées.	81
Tableau V.9 : Valeurs du test Fisher pour les réponses étudiées.	82
Tableau V.10 : Comparaison entre les réponses estimées et les réponses expérimentales. .	82
Tableau V.11 : Valeurs de coefficient R^2 et \bar{R}^2	85
Tableau V.12 : Les valeurs de la moyenne des résidus de chaque réponse.	86

Liste des abréviations

PN : Phosphate naturel.

JB : Jaune brillant.

BM : Bleu du méthylène.

Csusp : Concentration de la suspension.

MRE : Déviation standard normalisée.

DCO : Demande chimique en oxygène.

MES : Matières en suspension.

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène.

hkl : Indices de Miller.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

pH_{pzc} : pH point zéro charge.

Liste des symboles et notations

K_L : Énergie relative d'adsorption.	N : Nombre des expériences.
K_F : La capacité d'adsorption à la concentration unitaire.	N_0 : Nombre des expériences au centre du domaine.
R_L : Facteur de séparation.	S_{bj} : Ecart quadratique moyen.
K_1 et K_2 : Constante de vitesse d'adsorption.	C_{jj} : Les éléments de la diagonale de la matrice de dispersion
q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.	F : Valeur de test de Fisher.
q_t : Capacité d'adsorption à un temps t .	R : Coefficient de détermination.
Y : Valeur des réponses expérimentales, mesurées.	\bar{R}^2 : Coefficient de régression multiple.
X_i : Variables centrées réduites.	f : Degré de liberté.
Z_j : Variables réelles.	$[JB]$: Concentration du jaune brillant.
Z_j^0 : Variables réelles au centre du domaine.	$[BM]$: Concentration du bleu de méthylène.
X : Matrice des effets.	Y_{JB} : Taux d'adsorption du jaune brillant.
β : Vecteur des coefficients estimés.	Y_{BM} : Taux d'adsorption du bleu de méthylène.
$X^T X$: Matrice d'information.	
$[X^T X]^{-1}$: Matrice de dispersion.	
\check{Y} : Vecteur des réponses estimées.	
e : Vecteur des résidus.	
S^2_{rep} : Variance de reproductibilité.	
λ : Nombre des coefficients significatifs.	
K : Nombre des facteurs.	
t_j : Valeur de test de Student calculée.	
$S^2_{rés}$: Variance résiduelle.	

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence. Son rôle est fondamentale pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [1].

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes et de produits chimiques d'origine industriels (métaux lourds, colorants, phénols,...) ou agricole (pesticide, engrais...). Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique [2].

Les colorants organiques sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. Les colorants organiques sont principalement utilisés dans le secteur du textile et de la teinture. Ces domaines figurent parmi les industries les plus consommatrices de l'eau. Ils génèrent une pollution importante à cause de leur immense diversité des effluents trop chargés de colorants acide ou basique [1].

La toxicité des colorants n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, a été liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [3].

Différentes techniques de décontamination des eaux polluées ont été développées telles que l'échange ionique, coagulation et floculation, les procédés membranaires, etc. Néanmoins, la plupart de ces techniques présentent des coûts d'exploitation élevés et dans certains cas sont limitées en termes de rendement d'élimination des colorants [2]. L'adsorption demeure la technique classique la plus employée, en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son faible coût. Cependant, elle est conditionnée par le choix d'un matériau adsorbant approprié (surface spécifique, disponibilité, prix, son impact sur l'environnement...) [4].

Généralement, l'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée, grâce à sa capacité élevée d'adsorption et sa grande surface spécifique [5]. Toutefois, ce matériau est très coûteux. Pour cette raison, une grande attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux de l'environnement tels que les argiles, la zéolithe, les grignons d'olive, le son de blé, la sciure de bois, et les phosphates [6].

Les phosphates, en particulier de type apatitique qui forment la quasi-totalité des minerais phosphatés, ont des propriétés physico-chimiques et texturales très variées. Ils sont capables d'établir des liaisons avec des molécules organiques de différentes tailles. Des études récentes ont montré que ces matériaux à l'état naturel ou synthétique peuvent éliminer des composés organiques présentes dans les eaux usées [7, 8].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester le phosphate naturel de Djebel Onk de Tébessa, afin d'éliminer certains polluants organiques tels que les colorants cationiques par adsorption. Ce travail consiste donc à étudier l'adsorption du Jaune brillant basique comme colorant cationique seul et en mélange binaire avec un autre colorant le bleu de méthylène sur un adsorbant naturel très abondant en Algérie.

La première partie de ce manuscrit présente une revue bibliographique sur les généralités sur les colorants, leurs classifications et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement. Cette revue comporte aussi des détails sur les méthodes de traitement de ces eaux chargées en colorants et plus spécifiquement l'adsorption.

La partie expérimentale, est divisée en trois sections : la première section examine la préparation d'un adsorbant à partir du phosphate naturel, et sa caractérisation par différentes techniques, en particulier, la caractérisation physico-chimique, l'analyse par IRTF, par DRX, le pH_{PZC} qui décrit le comportement de surface de l'adsorbant et la caractérisation thermique par ATG. La deuxième section est consacrée à l'application du matériau préparé à la récupération d'un colorant synthétique le jaune brillant basique. La troisième section est destinée à la modélisation de l'adsorption d'un mélange de deux colorants cationiques par la méthode des plans d'expériences.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Bentahar, « caractérisation physico-chimie des argiles marocaines : « application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse Doctorat, Université de NICE-SOPHIA Antipolis, 2016.
- [2] N. Benkhannouche, A. Ledjeri, « Adsorption des métaux lourds sur le minéral de phosphate naturel de Kef Es Sennoun (Tébessa) et de l'apatite synthétique » Mémoire de master, Université A-Mira Bejaia, 2013.
- [3] F.Larbi, « Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, 2008.
- [4] F. Khetal, S. Khelifi, « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique » Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia, 2008.
- [5] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo, « Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth », Journal of Colloid and Interface Science, 289, 333-338, 2005.
- [6] S.Dermel, D.Medjedoub, « Adsorption du colorant rouge sandocryl par les déchets de phosphates Algériens beige et noir », » Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia, 2014.
- [7] Z. Rais, A. Kherbeche, M. Hadji, A. Chagroune, « Elimination des colorants textiles par les apatites mal cristallisées », annales de chimie science des matériaux, 26, 345-351, 2001.
- [8] S.Amrouche, T.Arouri, « Adsorption des colorants textiles sur le minéral du phosphate noir de Kef Es Sennoun Tebessa Algérie », Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia, 2013.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1 Introduction

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin , en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria , a découvert la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve» (aniline, colorant basique), l'industrie des colorants synthétiques était née[1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2, 3].

I.2 Les colorants synthétiques

I.2.1 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), des groupements qui permettent sa fixation auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.) [4].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [5].

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

I.2.2 Propriétés des colorants

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures, en général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores [6].

Le degré de fixation du colorant sur un support détermine l'intensité de la coloration. Certains radicaux chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité les colorants, ils sont issus des groupes NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Concernant l'affinité, les substances alcalines attirent les colorants acides et les substances acides fixent les colorants basiques. Ces caractéristiques des colorants organiques augmentent leur pérennité dans l'environnement et diminuent leur disposition à la biodégradation [6, 7].

I.2.3 Utilisations des colorants

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels. Les anciens égyptiens et prussien ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié de XIX^{ème} siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, alimentaire, la cosmétique...ect [8, 9].

I.3 Classification des colorants

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

I.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore. Les différentes familles de colorants sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.2 : Principaux colorants selon leur structure chimique [10, 11, 12].

Les colorants	Description	Application
Azoïques	Composés azoïques, le groupe azo relie deux noyaux benzéniques.	-Teinture des fibres cellulosique
Triphénylméthanes	Hydrocarbure possédant trois cycles phényle lié a un carbone central.	-industrie textile -industrie papetière
Indigoïdes	Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent.	-Additifs dans les produits pharmaceutiques et les diagnostics médicaux
Xanthènes	Des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée.	-produits Alimentaires -textile -produits cosmétiques -Impression
Anthraquinoniques	Leurs formules générales dérivés de l'anthracène montrent que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.	-produits pharmaceutiques -produits cosmétiques
Nitrés et Nitrosés	Structure moléculaire caractérisé par présence d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur.	-Fabrication des peintures.
Phtalocyanines	Ils ont une structure complexe possédant un atome métallique central,	-Fabrication des encres et des peintures.

I.3.2 Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants, il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants. On distingue différents catégories cités dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Classification tinctoriale des colorants [12, 13].

Classe des colorants	Description	Application
Acide (anionique)	Très soluble dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonale ou carboxyle.	-Alimentaire -papier - polyester modifié - nylon
Basique (cationique)	Colorant soluble, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides, colorants très lumineux.	-coton -polyamide - polyester modifié
De cuve	Insoluble dans l'eau, les colorants les plus anciens et les plus complexe chimiquement.	-Rayonne et laine -coton
Réactifs	Composés hydrosolubles, anioniques.	-Laine -teinture coton -polyamide
Directs	Des colorants capables de former des charges négatives ou positives.	-Ameublement
Mordants	Des colorants appliqués sur un mordant, le mordant peut être un sel métallique qui est fixé sur le fibre par un traitement préalable à la teinture.	-Industries textiles
Dispersé	sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture	-industries de Teinturier

I.4 Les colorants et leurs impacts sur l'environnement et la santé

I.4.1 Impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes) [14]. Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [14].

I.4.2 Impact sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs des voies urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [10].

Les plus impactés par ce fléau sont les personnes qui travaillent dans ces industries, plusieurs cancers de la vessie ont été diagnostiqués chez les travailleurs de certaines industries, particulièrement ceux ayant manipulé des colorants azoïques [12].

I.5 Les normes algériennes des rejets industriels

Les normes de rejets des effluents industriels résultent de la loi n° 83-17 du 16 Juillet 1983 portant code des eaux, de l'ordonnance n° 96-13 du 15 Juin 1996 modifiant et complétant la loi n° 83-17, du décret exécutif n° 93-160 du 10 Juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides des industriels et du décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 de la république algérienne démocratique définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [15]. Les normes Algériennes de quelques rejets des effluents liquides sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I.4 : Les normes Algériennes de rejets des effluents liquides [15].

Paramètres	Unités	Valeurs Limites
Température	°C	30
PH	-	6,5-8,5
DBO₅	mg/L	30
DCO	mg/L	120
MES	mg/L	35
Azote Total	mg/L	30
Phosphates total	mg/L	10
Furfural	mg/L	50
Hydrocarbures	mg/L	10
Plomb	mg/L	0.5
Fer	mg/L	3
Mercure	mg/L	0,01
Cuivre	mg/L	0,5
Zinc	mg/L	3
Couleur	-	Incolore
Odeur	-	Inodore

I.6 Procédés de traitement des colorants

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés biologique, physique et chimique ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques.

I.6.1 Méthode biologique

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. On distingue deux modes pour ce type de traitement :

- **Mode de traitement aérobie** qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes [16].
- **Le mode de traitement anaérobie** est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Malgré que ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraite [17].

I.6.2. Méthode chimique

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. On distingue deux types d'oxydation: les procédés d'oxydation classique et les procédés oxydation avancée. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter (les principaux agents oxydants sont Cl_2 , O_2 , H_2O_2 , O_3 et O_2), alors que le procédé d'oxydation avancée est basé sur la génération d'un radical $\cdot\text{OH}$ qui est un oxydant très fort ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires [4].

I.6.3. Méthode physique

- **Coagulation-Floculation** : est un procédé de traitement physico-chimique de l'eau, il est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Ce procédé est utilisé dans le traitement des eaux usées. Cependant, ce procédé génère des quantités énormes de boues enfin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation [4].
- **Les techniques membranaires** : Les techniques membranaires sont considérées parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement puisque ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques. Les membranes sont des filtres extrêmement fins

capables de filtrer l'eau et par conséquent d'éliminer les contaminants existants. On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration [4].

- **Adsorption sur des matériaux (Adsorbants) :** L'adsorption sur les phases solides des adsorbants est une technique qui consiste à fixer des molécules sur la surface des solides par des liaisons covalentes ou par des interactions spécifiques. Cette technique est largement utilisée pour piéger les polluants soit de nature organique ou inorganique [4]. la technologie de séparation par adsorption consiste aujourd'hui une des technologies les plus importantes grâce à sa facilité de mise en œuvre, son faible coût, et à son efficacité [18], pour cela, dans ce travail, notre choix s'est porté sur le procédé d'adsorption pour éliminer des colorants cationiques et anioniques. De ce fait, nous présentons dans ce qui suit une brève revue bibliographique, portant sur le phénomène d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Encyclopédie Universalis , les colorants, France, 2003.
- [2] H. Zollinger, « Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments ». VCH publishers, New York, 92-100, 1987.
- [3] P.Cooper, « Color indyestuff effluent, the society of dyers and colorists, Oxford » : Aden press, 1995.
- [4] Y. Bentahar, « caractérisation physico-chimie des argiles marocaines : « application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », Thèse Doctorat, Université de NICE-SOPHIA Antipolis, 2016.
- [5] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée : application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat, Université Marne-la-Vallée, France, 2004.
- [6] T. Amari, A. Bouzida, « Synthese de nouveaux colorants azoiques bioactifs » Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2015.
- [7] M. Iqbal, « Textile dyes » applied chemistry, 2008.
- [8] G. McMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson , P. Nigam , I. Banat, R. Marchant, Smyth : « Microbial decolourisation and degradation of textile dyes», Applied Microbiology and biotechnology, 56, 81-87, 2001.
- [9] J-W Lee, S-P Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G Shim « Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes ». Dyes and Pigments, 69, 196-203, 2006.
- [10] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ». Thèse de doctorat, Université Ibn zohr Agadir, Maroc, 2008.
- [11] ER. Nestmann, GR. Douglas, TI. Matula, CE. Grant, DJ. Kowbel « Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells ». Cancer research, 39, 4412-4417, 1979.

- [12] HB. Mansour , O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira,R. Mosrati, « les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », Journal of water science, 24(3), 209-238, 2011.
- [13] A. Demirbas « Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions», Journal of Hazardous Materials, 167, 1-9, 2009.
- [14] S.Aliouche, «Etude d'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique», Mémoire de Master, Université Mentouri Constantine, 2017.
- [15] N. Maref, « Traitement et épuration des eaux », cours, Université Djillali Liabes, Sidi bel Abbes, 2020.
- [16] HR. Hitz, W. Huber, RH. Reed, « Publication sponsored by the adsorption of dyes onactivatedsludge ». Journal of the Society of Dyers and Colourists, 94, 71-76, 1978.
- [17] EJ. Weber, N. Lee Wolfe, « Kinetic studies of the reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment water systems », environmental toxicology and chemistry, 6, 911- 919, 1987.
- [18] J.K. N'guessan, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », Thèse Doctorat, Université de Toulouse, 2010.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les phosphates naturels

II.1 Introduction

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [1].

L'adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, chimiques et pétrochimiques, aux applications environnementale et pharmaceutique [2].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption et les adsorbants pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer ses caractéristiques et les paramètres influant sur ce processus.

II.2 L'adsorption

II.2.1 Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Au cours du processus, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé **adsorbat**, trouvent une position énergétiquement plus favorable et viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé **adsorbant** [3].

II.2.2 Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption [4] :

- Adsorption physique (physisorption)
- Adsorption chimique (chimisorption)

II.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption :

Physisorption ou adsorption de Van Der Waals résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules.

Elle met en jeu des interactions faibles, telle que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbant peut être recouverte

d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [4].

II.2.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbé et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [5].

II.3 Le mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. **La figure II.1** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interactions avec le solide [6].

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.
- **Diffusion interne** : les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentrations du soluté. Cette étape est lente.
- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont comme immobiles. Cette étape est très rapide [7].

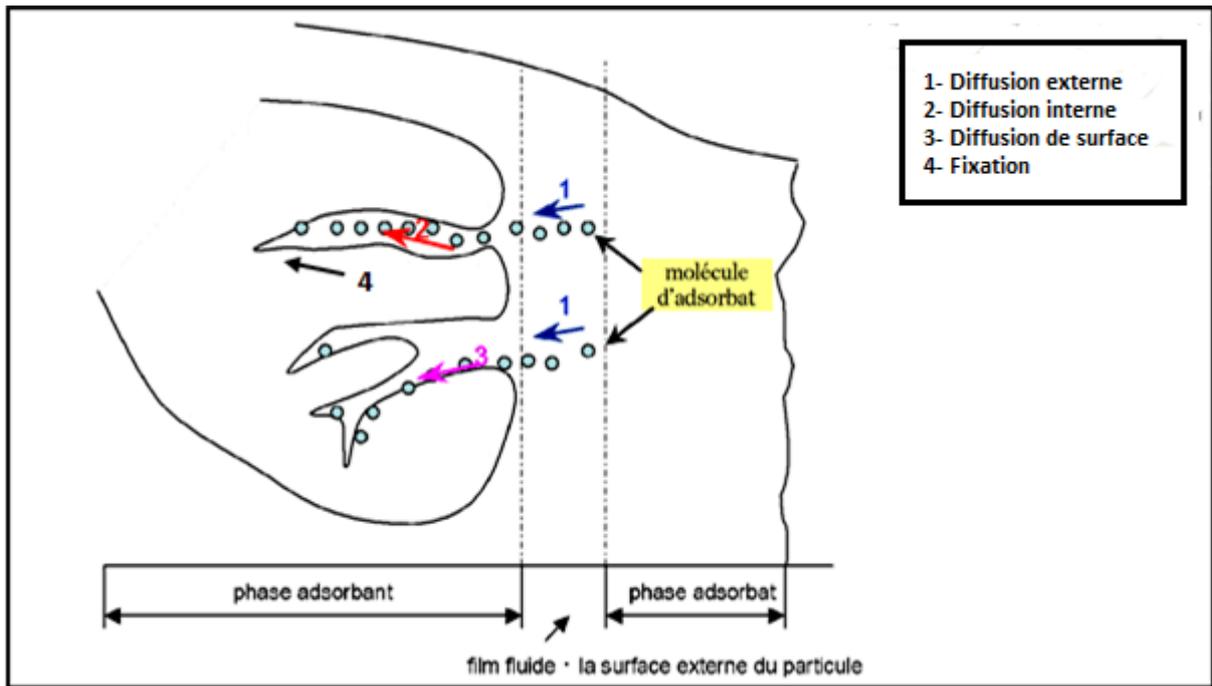


Figure II.1 : Schéma du mécanisme d'adsorption

II.4 Isotherme d'adsorption

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs ont permis à Gilles et coll [8]. de présenter quatre classes nommées par convention S, L, H et C (figure. II-2):

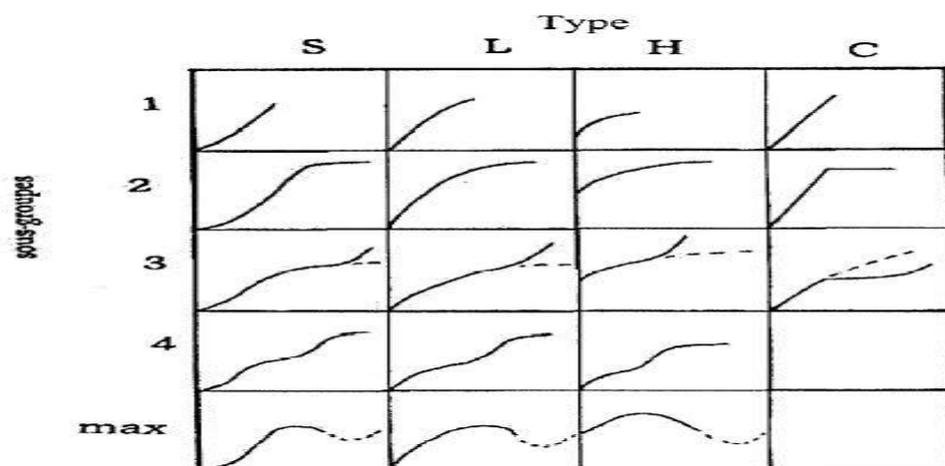


Figure II.2 : Classification des types d'isothermes d'adsorption selon Giles et al 1960[8].

Les sous-groupes 1 et 2 correspondent à une adsorption monocouche, 3 et 4, une adsorption multicouche. Le groupe max présente un maximum d'adsorption dont les interactions soluté-soluté deviennent plus fortes que les interactions substrat soluté à partir d'une certaine concentration.

- **Isotherme de type S** : Les courbes de type S sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement [9].
- **Isotherme de type L** : Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [9, 11].
- **Isotherme de type H** : Les isothermes de type H (highaffinity) sont obtenues lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L [12-13].
- **Isotherme de type C** : La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant [10].

II.5 Facteurs influençant sur l'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis à vis d'un adsorbât dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

II.5.1 La nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbat doivent être considérées :

- **Solubilité** : La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption, l'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des composés adsorbés, D'après la règle de Lundenius : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [14].
- **Polarité** : L'affinité entre le solide et le soluté est très importante pour avoir une bonne adsorption. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement des corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat [15].

II.5.2 Les conditions opératoires

➤ Le pH

Le pH est le facteur d'influence le plus étudié dans la littérature sur l'adsorption. En effet, il détermine la spéciation du polluant, mais également la nature des fonctions de surface de l'adsorbant. L'adsorption peut être réduite ou améliorée selon que les interactions électrostatiques entre adsorbat et adsorbant soient répulsifs ou attractive [15]. **Bayramogh et al.** [16] ont étudié l'influence de pH de la solution du Crystal violet (CV) et Basic Fuch sine (BF) sur la capacité d'adsorption d'une résine modifiée avec l'acide sulfonique. Ces auteurs ont montré que pour une concentration initiale en colorant de 50 mg/L, une température de 25°C et une suspension de 1g/L, les taux d'adsorption des deux colorants diminuent pour des valeurs de pH supérieures à 7. Ces auteurs expliquent cette diminution par les faibles interactions électrostatiques entre les deux colorants et les groupements sulfoniques de la résine.

➤ Température

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagements de chaleur (adsorption physique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant. Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [15]. **Zhang et al.** [17]

ont observé une augmentation de la quantité de bleu méthylène adsorbé avec l'augmentation de la température variée dans l'intervalle comprise entre 25 et 60 °C. les mêmes observations ont été rapportées par **Wang et Li. [18]** pour l'adsorption du violet basique et de l'acide noire sur un charbon actif. Ces autres rapportent que l'augmentation de la température permet de réduire la durée de l'adsorption des colorants.

II.5.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance augmente proportionnellement à la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui favorise la pénétration des composés de la solution dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface (qui peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale). Par contre, en cas où les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, et même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé, l'adsorption ne se fait pas [15-19].

II.6 Choix de l'adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des propriétés extérieures importantes telles que leur surface spécifique et leur porosité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [20].

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, possède des avantages et des inconvénients. En général, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention) et également de son coût [21].

On distingue plusieurs types d'adsorbants : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les phosphates naturels et les argiles, le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé. Sa surface spécifique importante riche en sites actifs permet d'adsorber la plupart des colorants [22]. Cependant, cette famille de matériaux reste onéreuse et difficile à régénérer d'où la nécessité de trouver d'autres alternatives. **Rafatullah et al. [23]** ont répertorié dans une mise au point, les différents adsorbants de faible coût utilisés pour

adsorber le bleu de méthylène. Parmi ces supports on cite les argiles, les bio- adsorbants et les déchets solides agricoles, dans ce travail, notre choix s'est porté sur les phosphates naturels. De ce fait, nous présentons dans ce qui suit une brève revue bibliographique, portant sur les phosphates naturels et les apatites.

II.6.1 Les phosphates naturels et les apatites

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate (PO_4^{3-}). Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Les roches phosphatées se classent en trois familles : les phosphates de calcium comme minéraux apatitiques et les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ou des phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barendite. Toutefois, les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus s'appartiennent à la famille des apatites [24].

Les apatites constituent une famille de composés ioniques décrite par la formule chimique $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6(\text{Y})_2$ dans laquelle Me est un métal bivalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} ...) et Y un anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- ...). Les apatites cristallisent généralement dans le système hexagonal. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituant anioniques et cationiques [25].

II.7 Les phosphates algériens

II.7.1 Aperçu sur les phosphates algériens

L'Algérie enferme un potentiel de réserve important en phosphate. Les principales sources phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les Monts du Hodna au Nord, et les Monts des Nememchas-Tébessa au Sud-est Algérien [26].

L'ensemble phosphaté de Hodna regroupe les gisements de Mzaita, Bordj-Redir et Maadid. Alors que les gisements de Dyr, Kouif, et Djebel Onk constituent l'ensemble phosphaté des Monts des Nememchas-Tébessa. 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 [27].

II.7.2 Aperçu géologique sur les phosphates de Djebel Onk

Les phosphates Algériens ont été découverts à Boughari par P. Thomas en 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa (1885). Ce n'est que la fin 1906 début 1907 que L. Joule découvre le gisement de Djebel Onk dans le Sud Est constantinois et souligne les analogies lithologiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du bassin de Gafsa fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques de minerai [28].

II.7.2.1 Situation géographique de Djebel Onk

La région de Djebel Onk est située au Sud Est de L'Algérie, à 100 km au sud de la Wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne (figure II.3). Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux de Constantine et le domaine saharien. Parmi les sept gisements soumis à l'exploitation actuelle : Djemi Djema Ouest, Djemi Djema Est et Kef Es Sennoun, trois en sont éloignés de 6 à 351 km: Djebel Onk nord, bled el Hedda, oued Betita [28].

- **Le gisement de Djemi Djema Ouest** : Carrière exploitant un niveau de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur sur 600 m de longueur : couche inférieure de 15 à 18 m d'épaisseur (25.50 à 26.60% P_2O_5 – 55.7 à 58.1% TPL), couche supérieure de 10 m d'épaisseur (22.58% P_2O_5 , 49.35% TPL).
 - Réserves en phosphate du gisement : 83 millions de tonnes à 24.64% P_2O_5 (52Mt prouvées et 31 Mt probables).
 - Ressources possibles du flanc sud de l'anticlinal de Djemi Djema: 109Mt à 24-25% P_2O_5 , (couche de phosphate vertical sous un taux de découverte de 4 à 6,5) [29].
- **Djemi Djema Est** : Couche anciennement exploitée : épaisseur de 25 à 29 m, potentiel total probable de 62Mt de minerai à teneur en P_2O_5 variant entre 24.3 et 26.2% [29].
- **Le gisement potentiel de Kef Es Sennoun** : Il Situé à 2 km à l'ouest de carrière de Djemi Djema à 1km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi Djema Ouest.
- **Le gisement potentiel de Djebel Onk Nord** : Ce gisement es situé à 15 km à l'Est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5km de la frontière Algéro-Tunisienne, et à 9 km de gisement de phosphate de Djebel M'Rartaen Tunisie [29].
- **Le gisement potentiel de L'oued Betita** : Situé à 35 km au sud de centre minier du

gisement Djemi Djema.

- **Bled El Hadba** : Gîte situé à 14 km au Sud-Est du Djebel Onk : couche principale de 6 à 25 m d'épaisseur, teneurs de 24 à 27,5% P_2O_5 [29].
- Réserves prouvées: 100 Mt sur une superficie de 2,8 km² reconnue par sondage.
- Réserves probables : supérieures à 200 Mt.

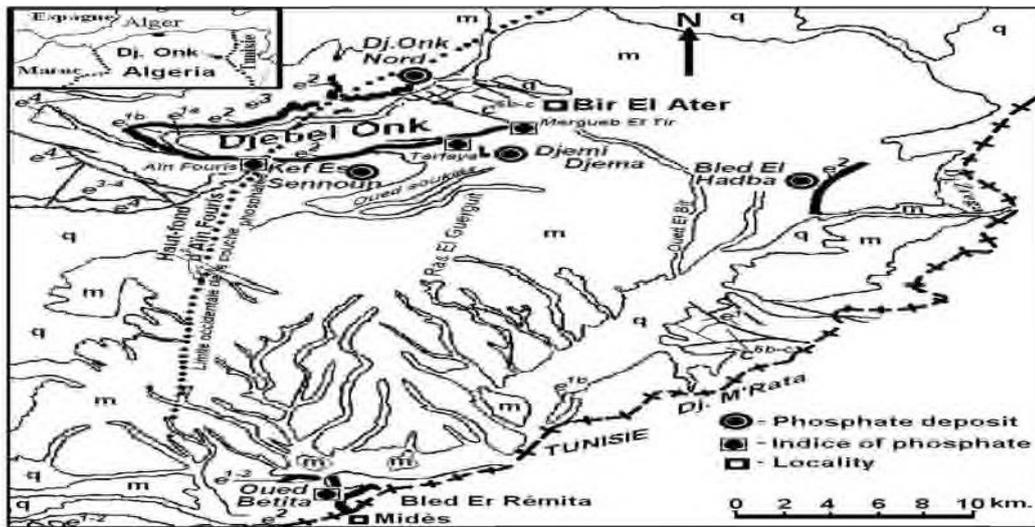


Figure II.3 : situation géographique de Djebel Onk dans la région de Tébessa [28].

I.7.2.2 Composition chimique de minerai de phosphate de Djebel Onk

La composition chimique du minerai de phosphate de la mine de Djebel Onk est résumée dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de minerai de phosphate de Djebel Onk [30].

Elément majeure	Formule chimique	%
Pentoxyde de phosphore	P_2O_5	29,50-30,00
Oxyde de calcium	CaO	48,50-50,00
Oxyde de magnésium	MgO	0,90-1,35
Dioxyde de carbone	CO ₂	6,50-7,20
Fluore	F	2,50-3,50
L'eau	H ₂ O	0,80-2,00
Trioxyde de soufre	SO ₃	2,50-3,00
Autres	Cd, Pb, Cu, Zn (ppm)	-

II.7.3 L'origine et formation des gisements du phosphate

Les phosphates naturels tiennent leur source des dépôts des déchets d'espèces marines sur le fond océanique. Ils sont généralement formés en zone côtière peu profonde. Les gisements exploités dans plusieurs parties du monde, se présentent avec des propriétés chimiques et physiques très contrastées. Selon l'origine géologique, les gisements du phosphate se répartissent en deux groupes : ignée et sédimentaire [31].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M.A.Rolando, R.Malherbe, «Adsorption and diffusion in nanoporous materials», Taylor et Francis Groupe, 2007.
- [2] M.Danielle, J.Thérèse, « Le Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale ». ALFORAT, 2009.
- [3] T.Daoud, « Biosorption simultanée du Plomb et du Fer sur une biomasse morte « La streptomyces Rimosus », Thèse de doctorat, Ecole nationale polytechnique, ENP, El Harrach Alger, 2007.
- [4] M.Kaustuba, D Das , M.N Biswasou , « Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ activation » Chemical Engineering Journal, 115, 121-131, 2005.
- [5] R.Calvet, M. Terce, JC, « Adsorption des pesticides par les sols et leurs contituants » Pascal Francis, Agron Versailles France 31, 385-427, 1980.
- [6] N.Oubagha, « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique », Mémoire magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2011.
- [7] I.H. Suffet, M.J. McGuire, “Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase” Ann Arbor Science, volume 1, 1998.
- [8] C.H Giles, T.H Mceman, S.N Nakhwa, D. Smith, « Studies in adsorption XI.A system of classification of solution adsorption isotherme and it suses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids » Journal of chemical society, 14, 3973-3993. 1960.
- [9] L. Yang, «The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat–resin particle», Water Research 37, 1535–1544, 2003.
- [10] L. M. SUN et F. meunier, « Adsorption-aspects théoriques », Technique de l'ingénieur, J2 730, 1-20, 2003.
- [11] P.L .Cloirec ,«Systèmes Énergétiques et Environnement»,Techniques de l'Ingénieur, G1 770 – 776, 1996.

- [12] G. S. Michel, B. J. François, F. Zahraa, « Cinétique et catalyse, génie des procédés », Ed Lavoisier, 1996.
- [13] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review », *Chemosphere* 58, 1049-1070, 2015.
- [14] K. Zemouri, D. Zougaghi, « Etude de l'adsorption de colorants organiques sur les coquilles de noix de coco », Mémoire de Master, Université A.Mira Bejaia, 2019.
- [15] O. Khelifi, « Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration » Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2017.
- [16] G. Bayramoglu, B. Altintas, M.Y. Arica « Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin » *Chemical engineering Journal* 152, 339-346, 2009.
- [17] X. Zhang, A. Li, Z. Jiang, Q. Zhang, « Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents : effect of adsorbate size and pore size distribution » *Journal Of Hazardous Materials*, 137, 1115-1122, 2006.
- [18] S. Wang, H. Li, « Kinetic modeling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon », *dyes and pigments*, 72, 308-314, 2007.
- [19] R. Ubago-Perez, F. Cassasco-Marin, D. Fairen-Jimenez, C. Moreno-Castilla « Granular and monolithic activated carbons from KOH-activated of olive stones » *Microporous and Mesoporous Materials*, 92, 64-70, 2006.
- [20] S. Moreau, « l'adsorption et l'environnement » *Journal Culture science chimie ENS*, 2003 Disponible sur : <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement>.
- [21] C. Merzouk, L. Taouzinet, « Valorisation de bouteilles de PET en charbon et en composites en vue de l'épuration des eaux chargées en métaux lourds » Mémoire de master, Université A. Mira Bejaia, 2017.
- [22] L. Wang, « Application of activated carbon derived from waste bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies ». *Journal of Environmental Management*, 102, 79-87, 2012.

- [23] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review ». *Journal of Hazardous Material*, 177, 70-80, 2010.
- [24] N. Bezzi, T. Aïfa, Dj. Merabet, J. Y. Pivan, “Magnetic properties of the Bled El Hadba phosphate-bearing formation (Djebel Onk, Algeria): Consequences of the enrichment of the phosphate ore deposit”, *Journal of African Earth Sciences*, 50, 255–267, 2008.
- [25] E. Bechade, « Nouveaux Matériaux de Structure Apatite : Synthèse, Structure et Mécanismes de Conduction Ionique », Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2008.
- [26] M Hamdadou, « Caractérisation petro-minéralogique et séquentielle du gisement de phosphate de Djebel Onk », Thèse de doctorat, ENSG Nancy, 1996.
- [27] O. Ouchiha, F. Oulebsir, « Elimination du cuivre par adsorption sur le phosphate naturel algérien », Mémoire de Master, université A-Mira Bejaia, 2013.
- [28] N. Malek née Benabdeslam, « influence de la matière organique de phosphate noir Djebel Onk (Tébessa Algérie) sur le procédé de traitement », Thèse de doctorat, Université A-Mira Bejaia, 2007
- [29] F. Ait Merzag, « Valorisation des rejets de minerais de phosphate naturel de Djebel Onk par flottation inverse », Mémoire Magister, Université A-Mira Bejaia, 2009.
- [30] A. Bouras, « Possibilité d’enrichissement du phosphate noir de Djebel Onk » Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi Tébessa, 2021.
- [31] M. Slansky, « Geology of sedimentary phosphates », Littlehampton book services Ltd, 1986.

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE III : Préparation et caractérisation du phosphate naturel

Chapitre III : Préparation et caractérisation du phosphate naturel

Ce chapitre décrit les différentes étapes suivies pour la préparation de notre matériau adsorbant, les différentes techniques d'analyses utilisées pour sa caractérisation ainsi que les différents protocoles adoptés pour déterminer ces propriétés physiques. Les résultats de la caractérisation obtenus seront également présentés dans ce chapitre.

III.1. Préparation granulométrique du phosphate naturel

Des quantités d'adsorbants ont été préparées en vue de la caractérisation et de la réalisation des essais d'adsorption du jaune brillant en solution aqueuse selon les étapes suivantes :

- **Le lavage** : Le phosphate naturel est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impureté adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires.
- **Le séchage** : Le séchage du matériau a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 80°C.
- **Le broyage** : Cette opération consiste à réduire le diamètre des grains du phosphate en utilisant le broyeur mécanique de marque Retsch.
- **Le tamisage** : La taille des particules utilisées pour les essais d'adsorption a été isolée mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres : entre 100 et 400 μm . Les échantillons sont ensuite conservés dans des flacons.

III.2. Caractérisation du phosphate naturel

III.2.1. Caractérisation physique

Les caractéristiques physiques (le taux d'humidité, le volume poreux total, les masses volumiques apparente et réelle et la porosité) du phosphate naturel sont déterminées par les modes opératoires cités ci-dessous et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.1.

- **Le taux d'humidité (H %)**

L'humidité est la quantité d'eau absorbée par un matériau lors de son contact avec l'air, jusqu'à un point d'équilibre inhérent à chaque matériau [1]. Le rapport du

pois de l'eau contenue dans un matériau, au poids du même matériau sec est appelé teneur en humidité (en pourcentage).

L'humidité du phosphate naturel a été déterminée à l'aide d'une méthode de séchage à l'étuve. A cet effet, 15,318g de phosphate contenus dans un creuset sont placés dans une étuve à 100°C, pendant 24 h. Après refroidissement, la masse du phosphate est ensuite déterminée.

L'Humidité (% H) est alors calculée selon la relation :

$$\% H = \frac{\text{Masse humide } (m_1) - \text{Masse sèche } (m_2)}{\text{Masse humide } (m_1)} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec, m_1 = masse du phosphate avant étuvage (g) (masse humide) et m_2 = masse du phosphate après étuvage (g) (masse sèche).

➤ **Masse volumique réelle ($\rho_{\text{réelle}}$)**

La masse volumique réelle est le rapport entre la masse de matériau sec et le volume réel des grains.

Un échantillon de phosphate est placé dans une étuve à 100°C afin de le déshydrater. Une petite quantité de masse connue est prélevée dans un pycnomètre (10 ml) taré et rempli ensuite avec le méthanol. L'ensemble est ensuite pesé. La connaissance de la tare, des masses de phosphate et du méthanol utilisées ainsi que de la masse volumique du méthanol, nous a permis de calculer la masse volumique réelle du phosphate naturel.

Soit :

$$V_m = \frac{m_2}{\rho_m} ; \quad V_c = V_t - V_m ; \quad \rho_{\text{réelle}} = \frac{m_1}{V_c} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

m_1 = masse du phosphate ;

m_2 = masse de méthanol ;

m_t = masse totale du pycnomètre ;

V_t = volume total (phosphate + méthanol = volume du pycnomètre);

V_m = volume de méthanol utilisé ;

V_c = volume réel du phosphate.

➤ **Masse volumique apparente (ρ_{app})**

La masse volumique apparente c'est la masse d'un corps par unité de volume apparent en état naturel, après séchage à l'étuve à 100°C, notée et exprimée en Kg/m³.

La méthode utilisée pour le calcul de la masse volumique apparente consiste à introduire dans une éprouvette préalablement lavée et séchée une quantité de phosphate correspondant à un volume apparent quelconque. Afin de bien tasser les grains et éviter leur adhésion sur les parois de l'éprouvette, il est recommandé de secouer l'ensemble éprouvette plus échantillon

La connaissance de la masse de l'échantillon (m_c) et du volume apparent (V_{app}) permet d'accéder à la masse volumique apparente (ρ_{app}) de phosphate.

$$\rho_{app} = \frac{m_p}{V_{app}} \quad (III.3)$$

Soit :

m_p : masse de phosphate ;

V_{app} : volume apparent.

➤ **Volume poreux total (V.P.T)**

Le volume poreux total (V_{pt}) s'exprime par :

$$V.P.T = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réel}} \quad (III.4)$$

➤ **La porosité**

La porosité est la valeur utilisé pour décrire l'ensemble des vides (ou pores) d'un échantillon de matériau solide donné, la porosité peut être calculée théoriquement à l'aide d'équations et de valeurs données.

$$\text{Porosité} = 1 - \left(\frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}} \right) \quad (III.5)$$

Les résultats obtenus par ces différentes méthodes sont rassemblés dans le tableau suivant

Tableau III.1 : Caractéristiques physique du phosphate naturel

Caractéristiques	% H	ρ_{app} (g/mL)	$\rho_{réelle}$ (g/mL)	V.P.T (cm ³ /g)	La porosité
Phosphate naturel	0,66	1,26	1,53	0,77	0,176

III.2.2. Le pH de point de charge nulle (pHPZC)

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour connaître la nature des charges électriques des surfaces absorbantes, car il représente une estimation de son acidobasicité.

Par définition, dans le cas où aucune sorption spécifique ne se produit, le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule. En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont adsorbés en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface) [2]. Le point de charge nulle du phosphate naturel a été déterminé selon le protocole expérimental décrit par **F.Khetal et Al** [3] et **L.Bell et Al** [4], qui consiste à introduire dans une série d'érlemmeyers de 250 ml, contenant 50 ml d'une solution NaCl (0,01M) ajustée à différents pH (2- 12) par ajout de HCL (0,1N) ou de NaOH (0,1N) à température ambiante. Une fois le pH est ajusté, une masse de 0,2 g de phosphate est ajoutée dans chaque erlenmeyer et le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures. Le pH final a été ensuite mesuré. Le point d'intersection de la courbe $pH_{Final}=f(pH_{Initial})$ avec la bissectrice représente le point de charge nulle (pHPZC) Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous.

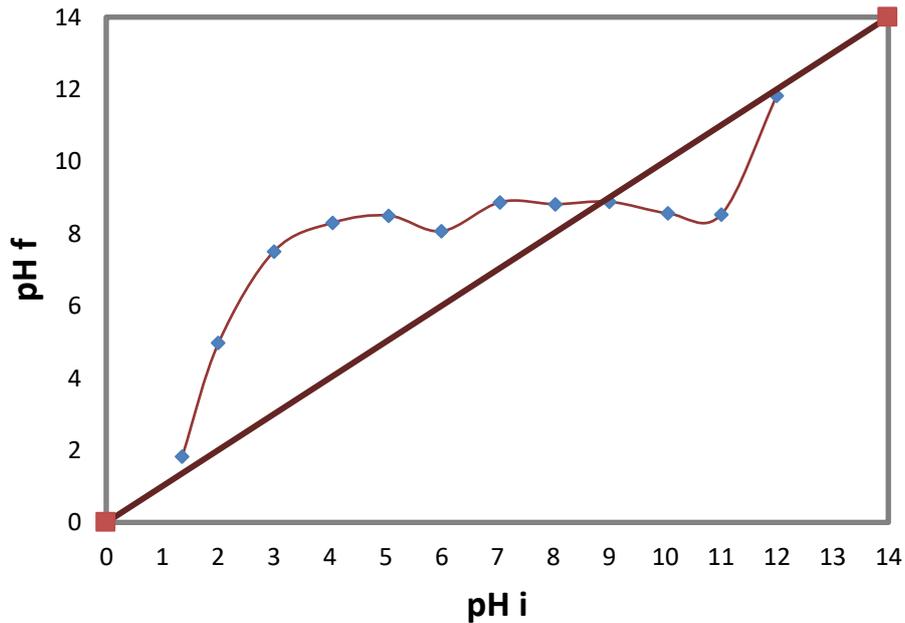


Figure III.1 : Détermination du pH du point de charges nulles du phosphate naturel.

L'analyse de la courbe $pH_{\text{final}} = \text{Fonction}(pH_{\text{initial}})$, indique que le $pH_{PZC} = 9$, ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que pour des pH inférieurs à 9, la surface est chargée positivement.

III.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

a) Principe de la technique

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques existantes dans le matériau [5].

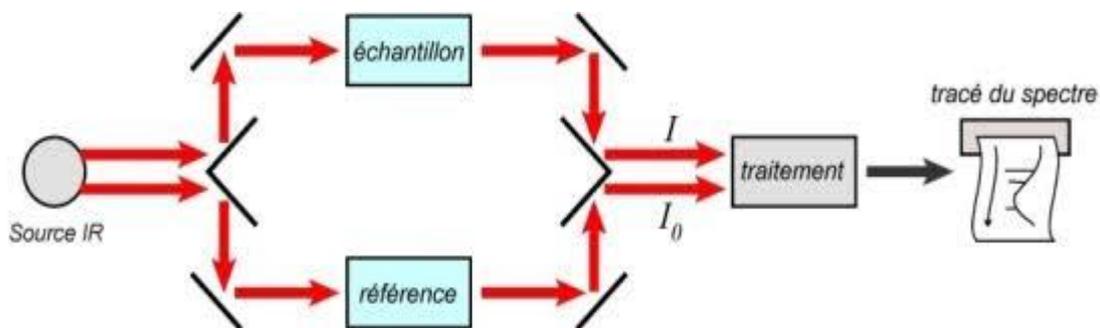


Figure III.2 : Représentation schématique de l'infrarouge

b) Préparation de l'échantillon

Pour la préparation de notre échantillon, nous avons adopté la technique des pastilles KBr qui consiste à préparer et à broyer finement, un mélange homogène composé de 80% de KBr et 20% d'échantillon. Il est déposé ensuite dans un moule et soumis à une très forte pression dans une presse. L'échantillon est ensuite extrait du moule sous la forme d'une pastille. La pastille ainsi préparée est analysée à l'aide d'un appareil de marque SCHIMADZU 8300, balayant le domaine de fréquence allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

c) Résultats et discussions

Le spectre infrarouge du phosphate naturel obtenu est représenté sur la figure suivante

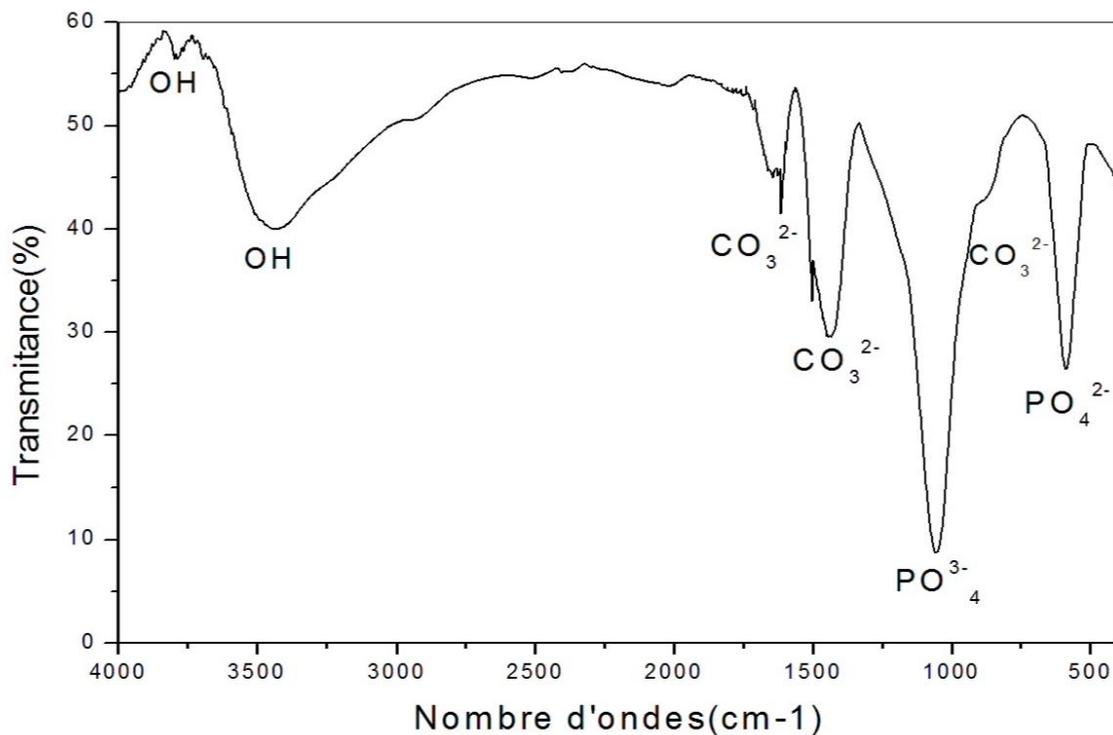


Figure III.3 : spectre infrarouge du phosphate naturel

Ce spectre présente plusieurs bandes caractéristiques des ions carbonate, des ions phosphates et des ions OH^- . Les bandes d'adsorption observées à 870, 1433, 1111 et à 1633,66 cm^{-1} sont attribuées à la vibration des ions carbonate CO_3^{2-} caractéristiques d'une fluoroapatite carbonatée. Les bandes qui apparaissent aux nombres d'onde 586,36 et 1055,06 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des ions phosphates (PO_4^{2-} et PO_4^{3-}). Une large bande

apparaît entre 3200- 3600 cm^{-1} indiquant la présence de l'ion O-H caractéristique de l'eau adsorbée. On observe également une bande d'absorption à 3571 cm^{-1} correspondant aux groupements hydroxyde (OH) de l'hydroxyapatite. Ce spectre est assez similaire à ceux obtenus par **Z.Garba et al [6]** et **S.Amrouche et al [7]**.

Tableau III.2 : Position et identification des bandes observées par l'IR pour le phosphate naturel.

Position en (cm^{-1}) et intensité des bandes	Identification des bandes
3571	OH de l'hydroxyapatite
3440,26	OH de l'eau d'humidité
1633,66	CO_3^{2-} Carbonate de la gangue
1433,11	Carbonate (ions CO_3^{2-} apatitique)
1055,06	Ions PO_4^{3-}
868,27	CO_3^{2-}
586,36	Ions PO_4^{2-}

III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

a) Principe de la technique

L'utilisation de la méthode de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer les différentes phases cristallines présentes dans un matériau, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [8].

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la loi de Bragg: $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$ [7].

Avec:

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

θ : Angle d'incidence des rayons X;

n: Ordre de réflexion (nombre entier);

λ : Longueur d'onde des rayons X.

Cette technique consiste en l'enregistrement de l'intensité des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support.

La position des pics de diffraction évolue en fonction de la distance inter-réticulaire (d) (A^0). Chaque pic est associé à un plan atomique imaginaire passant par les atomes, désigné par les indices de Miller (hkl) [8].

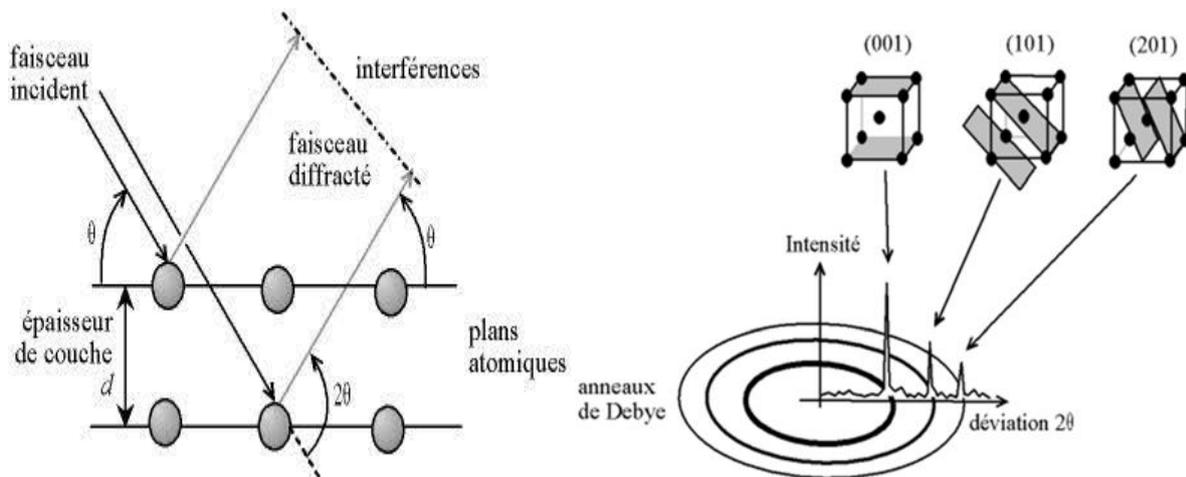


Figure III.4 : Illustration de la loi de Bragg et de l'indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl) [8].

b) Préparation de l'échantillon

L'échantillon du phosphate naturel finement broyé et compressé manuellement entre deux supports a été analysé à l'aide d'un diffractomètre RX de marque (PHILLIPS X pert proof) fonctionnant avec une anticathode de cuivre à la longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. La vitesse de balayage était de $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ dans l'intervalle (2θ) de 10 à 80°

c) Résultats et discussions

Le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate naturel est illustré par la figure III.5. L'analyse de ce diagramme indique la présence de plusieurs phases cristallines à savoir : la fluoroapatite carbonaté et l'hydroxyapatite carbonaté comme phases majoritaires, la dolomite et également des petites quantités en calcite et la deerite comme phases secondaires.

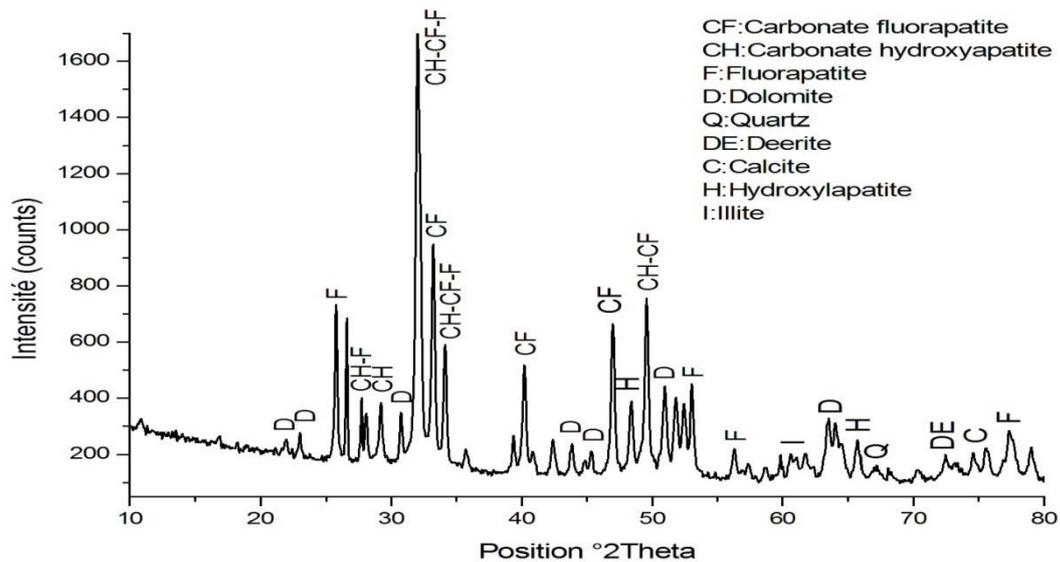


Figure III.5 : Diffractogramme des rayons X du phosphate Naturel.

III.2.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

a) Principe de la méthode

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

Pour comprendre le comportement de phosphate et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres.

La thermobalance (Figure III.6) mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des événements thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffe ou refroidissement). L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le solide à analyser est placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C [9].

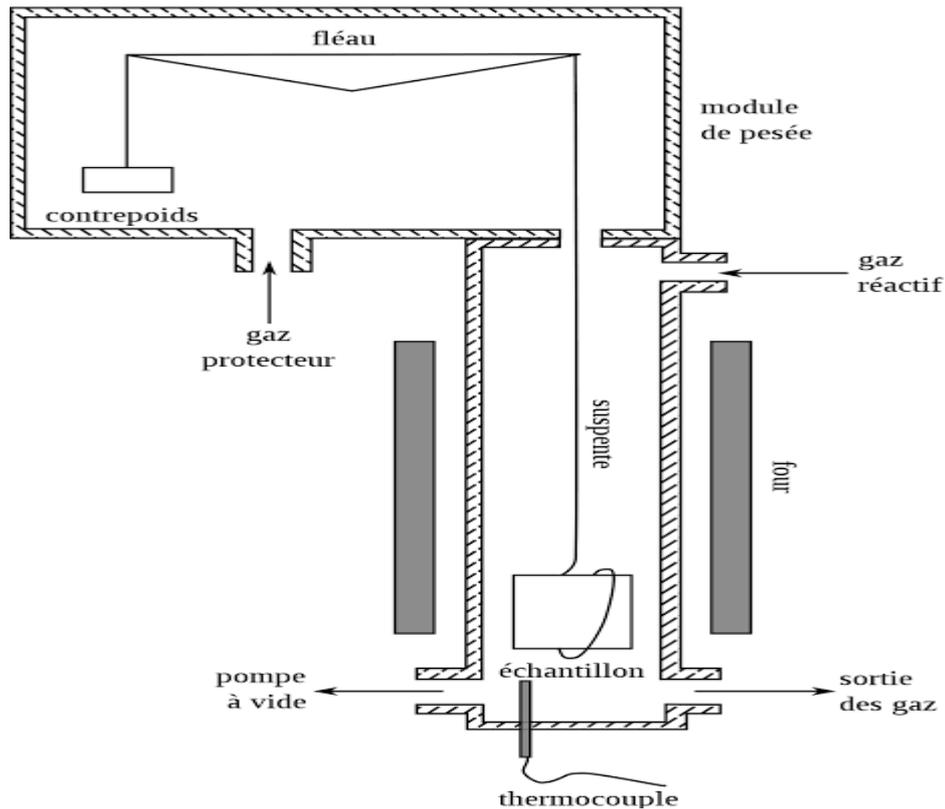


Figure III.6 : Représentation schématique d'une ATG

b) Conditions d'analyse

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur un système d'analyse thermique (Setaram TG-DTA92) dans l'intervalle de température de 21,4 à 1000°C (Figure III.6). Les échantillons ont été analysés avec une vitesse de chauffage de 5°C/min et sous un flux d'azote. L'échantillon à analyser avait une masse d'environ 100 mg

c) Résultats et discussions

La figure III.7 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique du phosphate naturel.

Cette figure révèle la présence de trois pertes de masse. Une première de l'ordre 1,58% est observée dans le domaine de température compris entre 21,4 et 200°C, elle est liée au départ de l'eau de l'humidité.

Une deuxième perte de masse de 2.74% apparaît entre 200 et 500 °C, elle correspond au départ de l'eau structurale et à la décomposition de la matière organique. Finalement, une troisième perte de 8.95% est observée dans l'intervalle de température allant de 500°C à

1000°C, qui est due à la décomposition des ions carbonates et libération du CO₂. Ces résultats sont aux bons accords avec ceux obtenus par **K.Chenafi et al [10]**.

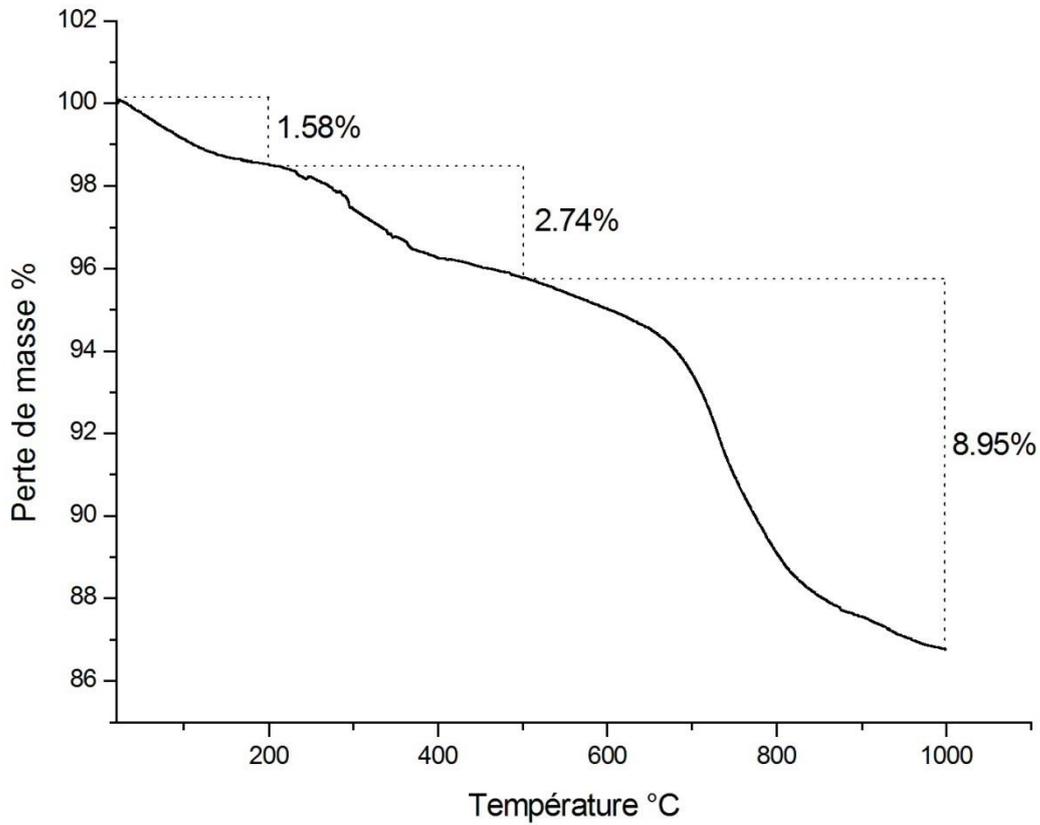


Figure III.7 : Analyse thermogravimétrique de phosphate naturel

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] P.Pierre, Moineau instruments, France, 2022, disponible sur : <https://moineau-instruments.com/content/21-humidite-materiaux>.
- [2] K. Fenniche, A. Diernine, «Valorisation d'os d'animaux pour la récupération du zinc » Mémoire de Master, université A.Mira Bejaia, 2008.
- [3] F. Khetal, S. Khelifi, « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxapatite naturelle et synthétique », Mémoire de Master, Université A-Mira Bejaia, 2008.
- [4] L.C.Bell, A.M.Posner, J.P.Quirk, « The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions », Journal of Colloid and Interface Science, 42, 250-261, 1973.
- [5] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique » Edition Masson, 1997.
- [6] Z.Graba, S.Hamoudi, D.Bekka, N.Bezzi, R.Boukherroub, « Influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated by Algrian naturel phosphates » Journal of industrial and engineering chemistry, 25, 229-238, 2015.
- [7] S.Amrouche, T.Arouri, « Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun Tebessa Algérie », Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia, 2013.
- [8] K.Battou, S.Boualili, « Evaluation des caractéristiques chimiques et minéralogiques dans le procédé de traitement du minerai de phosphate de gisement de Kef Es Senoun de Djebel Onk Tebessa » Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia, 2015.
- [9] K.J.N'guessan, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques » Thèse doctorat, Université de Toulouse, France, 2010.
- [10] K.Chenafi, M.Chair, « Elaboration et caractérisation d'un céramique à base kaolin-phosphate naturel » Mémoire de Master, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.

Chapitre IV : Adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel

Chapitre IV : Adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel

Le but de ce chapitre est de déterminer des conditions opératoires optimales de mise en œuvre de l'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel. Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental suivi pour les essais d'adsorption d'une description du mode de préparation des solutions et leurs analyses. La seconde partie est réservée à l'étude de l'influence de certains paramètres (temps du contact, effet de Ph, effet de la concentration initial).

Nous avons ensuite recherché parmi les représentations mathématiques des isothermes celles qui lissent le mieux les données d'équilibre obtenues dans les différents essais. Pour finir, nous avons appliqué les modèles de la cinétique d'adsorption (1^{er} ordre, 2^{eme} ordre).

IV.1. Matériels et Réactifs

➤ Matériels utilisés

- Tamiseuse
- Broyeur
- Etuve
- Ph- mètre
- Balance
- Agitateur magnétique
- UV

➤ Produits chimiques

- Acide hydrochlorique, de pureté 36,5-38% et de masse molaire égale a 36,46 g /mole, de marque Honeywell.
- Hydroxyde de sodium, de pureté 98% et de masse molaire égale a 40 g/mole, de marque Honeywell.

➤ Adsorbants

Les adsorbants utilisés au cours de cette étude est le phosphate naturel provenant de la région de Kef Es Sennoun de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi Djema Ouest du gisement de Djebel Onk (Algérie). Il se présente sous forme concasse de couleur beige, et d'une granulométrie pré définie.

➤ **Adsorbats**

Le jaune brillant sandocryl B 6GL(JB) (ou jaune basique) a été choisi comme colorant organique modèle (Figure IV.1), à cause de sa large utilisation en laboratoire et comme colorant de teinture de la soie, du coton et du bois et aussi à cause de sa disponibilité et sa toxicité.

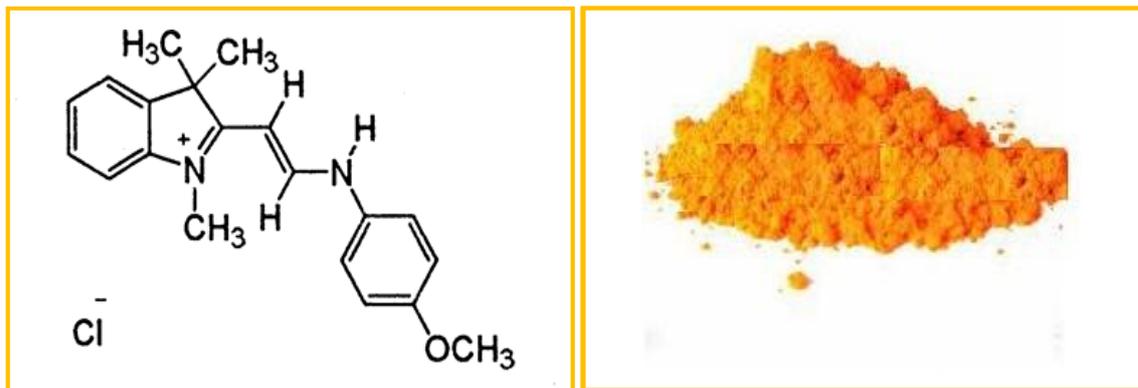


Figure IV.1 : Formule chimique du jaune brillant.

Dans le tableau ci-dessous, sont représentées quelques caractéristiques physico-chimiques du jaune brillant sandocryl.

Tableau IV.1 : Quelques propriétés physique et chimiques du jaune brillant.

Colorants	Jaune brillant
Formule brute	$C_{10}H_{23}ClN_2O$
Masse molaire (g/mole)	342,86
Solubilité dans l'eau	Soluble
familles	Colorant cationique
odeur	Inodore

IV.2. Procédure expérimentale du processus d'adsorption

IV.2.1. Préparation de la solution mère du JB

La solution mère du jaune brillant de concentration massique de 200 mg/L est préparée par dissolution de 0,2g de JB dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles sont préparées par dilutions successives de la solution mère dans l'eau distillée pour obtenir des solutions diluées de concentration allant de 1 à 100 mg/L.

IV.2.2 Analyse par Spectrophotométrie UV-Visible

a) Principe de la méthode

Les polluants organiques choisis dans cette étude ont été dosés par spectrophotométrie UV-visible. En effet, ces polluants sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 200nm - 800nm.

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux (Modèle Spectroscan) (Figure IV.2) : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est séparé en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chaque faisceau [1].

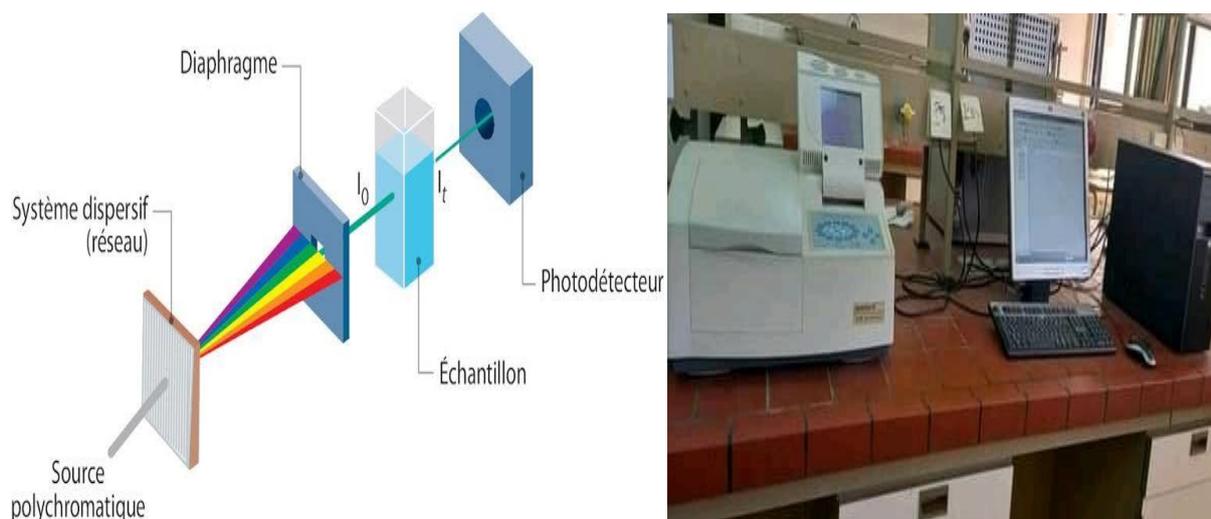


Figure IV.2 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre UV-visible [2].

L'absorbance A de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation suivante :

$$A = -\text{Log}\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{IV.1})$$

Avec

A : Absorbance de la solution pour une longueur d'onde λ ;

I_0 : l'intensité du faisceau de référence ;

I : l'intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

La concentration C de la solution est ensuite calculée à partir de la loi de Beer-Lambert donnée par l'équation ci-dessous :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV.2})$$

ε : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde λ ;

l : l'épaisseur de la cuve (cm) ;

C : concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l).

Cette loi n'est valable que pour les faibles concentrations et en général pour des absorbances inférieures à 1 [1].

b) La procédure d'analyse

Les solutions de JB avant et après adsorption sont analysées par spectrophotométrie UV- Vis à la longueur d'onde déterminée expérimentalement par balayage du domaine de longueurs d'onde allant de 400 nm à 800 nm, pour les différents pH étudiés. Les résultats de ce balayage ont montré que la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du jaune brillant est de 412 nm.

L'étalonnage est réalisé pour les concentrations de 1 à 16 mg/L et une courbe d'étalonnage du colorant (Figure IV.3) a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles en colorant.

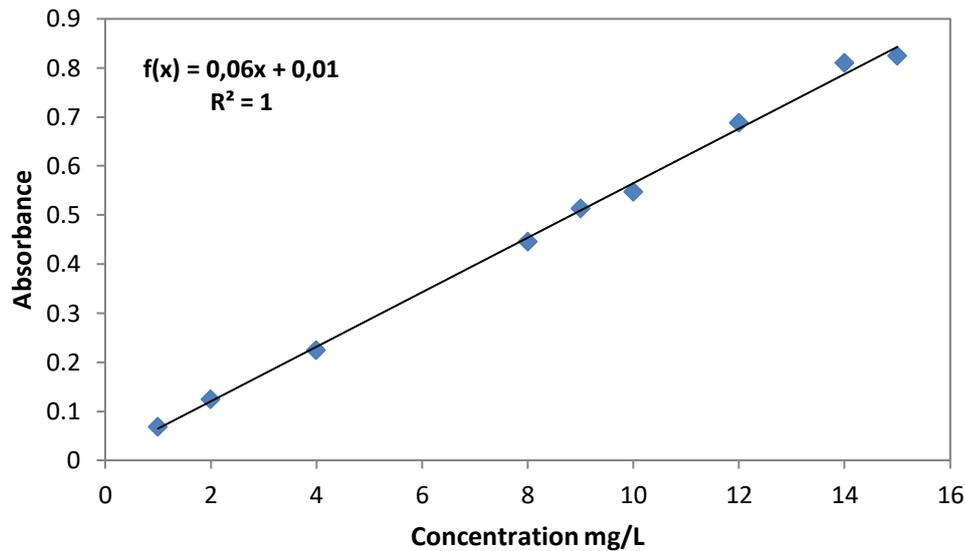


Figure IV.3: Courbe d'étalonnage du jaune brillant.

IV.2.3. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été effectués en régime discontinu dans un erlenmeyer Fermé (Figure IV.4). Un volume de 250 mL de la solution de JB de concentration initiale et de pH connus est utilisé pour tous les essais d'adsorption. Une masse de phosphate est ensuite ajoutée à la solution. La suspension est agitée avec un barreau magnétique à une vitesse de 400 tr/min pendant 120 minutes à la température ambiante. Après agitation, la suspension est filtrée avec du papier filtre et le filtrat est alors analysé à la longueur d'onde requise. La quantité adsorbée et le taux d'adsorption du phosphate naturel ont été calculés selon les formules suivantes.

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{IV.3})$$

$$Y(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (\text{IV.4})$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

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

C_t : concentration de la solution à instant t (mg/L).

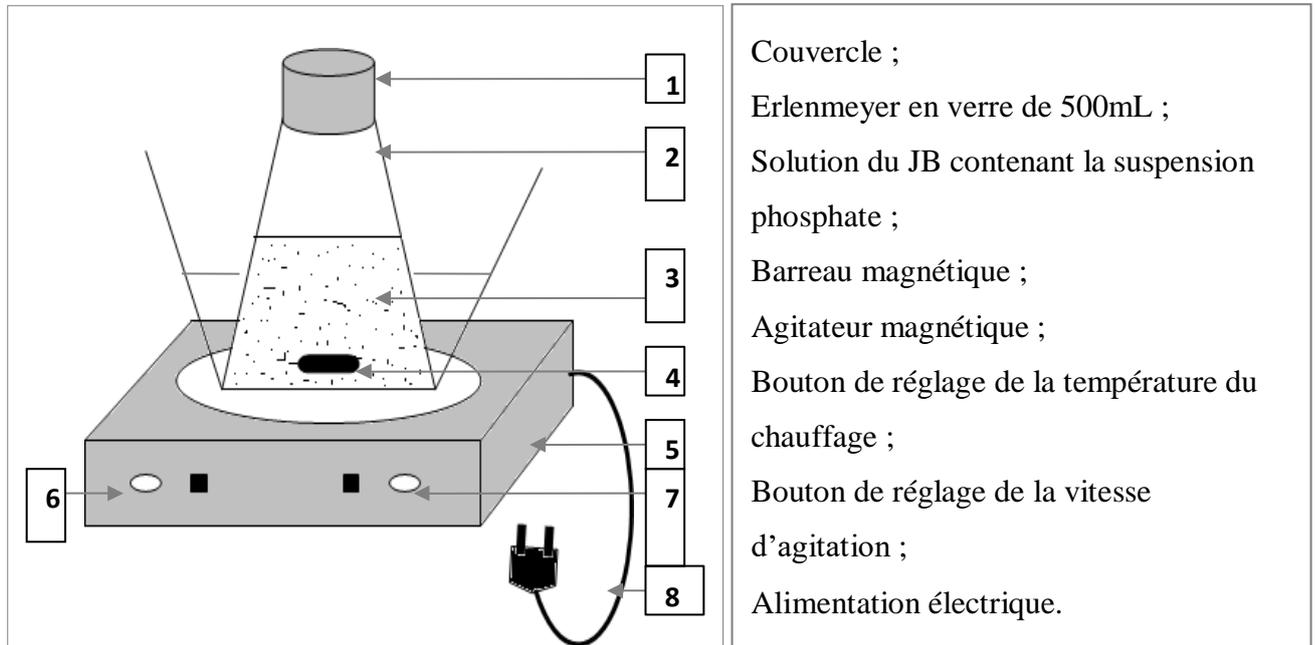


Figure IV.4 : Dispositif expérimental

IV.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de JB

Comme il a été précisé précédemment, au début de chapitre, l'un des objectifs visés par cette étude est de mettre en évidence l'influence de certaines conditions opératoires telles que le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale de la solution.

IV.3.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est l'un des paramètres les plus importants d'un point de vue économique dans le traitement des eaux usées chargées en colorants. L'étude de l'effet du temps de contact a été réalisée à différentes concentrations initiales en jaune brillant de 10, 25 et 75 mg/L. Dans ces cas, le pH de la solution n'a pas été modifié. Pour toutes les expériences, la dose de l'adsorbant a été fixée à 4 g/L.

Nous avons suivi par la suite, la variation de la concentration résiduelle du JB en solution en fonction du temps. Le tracé de la courbe de taux d'adsorption en fonction de temps est représenté ci-dessous.

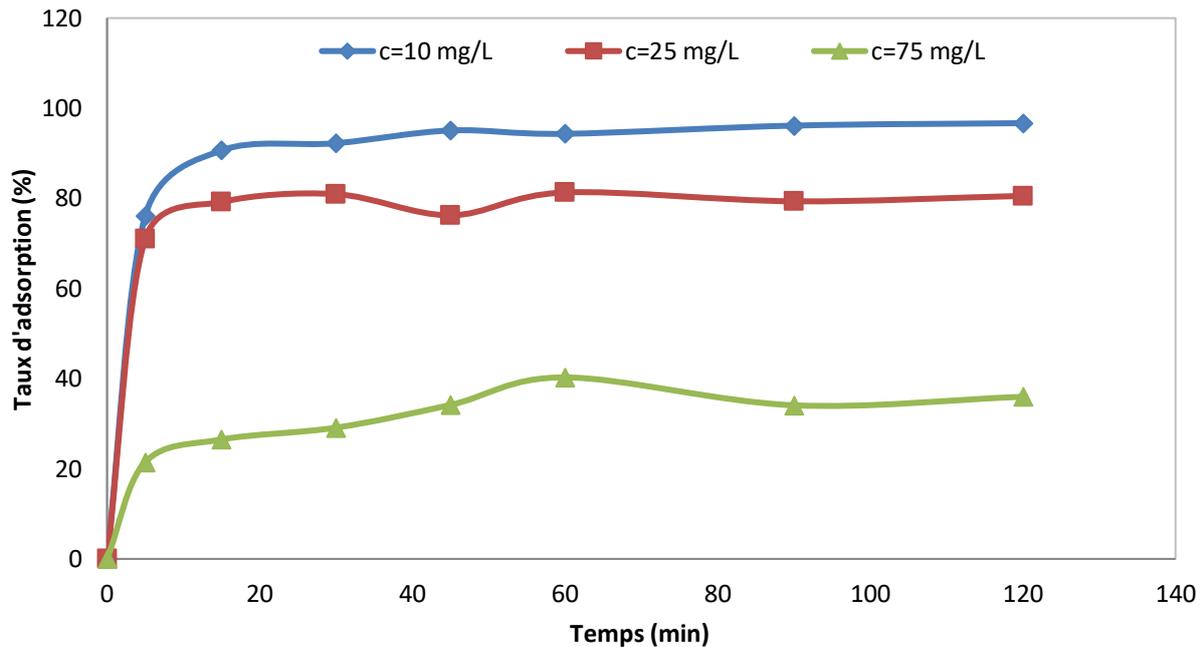


Figure IV.5 : Evolution de taux d'adsorption en fonction du temps de contact

Conditions : $C_{sus}=1\text{g}/250\text{mL}$; $W=400\text{tr}/\text{min}$; $\text{pH}=7$.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'adsorption du JB augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation de l'adsorbant. Nous observons également que l'adsorption du JB sur le phosphate se fait en deux étapes, une première étape rapide au début du processus d'adsorption (durant 20min) suivie d'une deuxième étape lente. La première étape correspond au transfert des molécules l'adsorbat de la phase liquide à la surface du matériau. Cette étape rapide peut être interprétée par le fait qu'au début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

En ce qui concerne la deuxième étape lente, celle-ci, peut être expliquée par la diminution et l'occupation des sites vacants, de ce fait, l'adsorption devient de plus en plus difficile en raison de la compétition entre les molécules, et l'apparition de forces répulsives entre les ions du jaune brillant adsorbés et celles qui se trouvent en solution.

Pour la suite des expériences, nous avons fixé le temps d'équilibre à 60 min.

IV.3.2.Effet de la concentration initiale de la solution

La concentration initiale du polluant influe considérablement sur la capacité de rétention du support solide. Pour étudier l'effet de ce paramètre sur la capacité d'adsorption,

nous avons varié la concentration initiale du JB entre 10 et 100 mg/L, tout en gardant la concentration de la suspension et le pH de la solution constants. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure IV.6

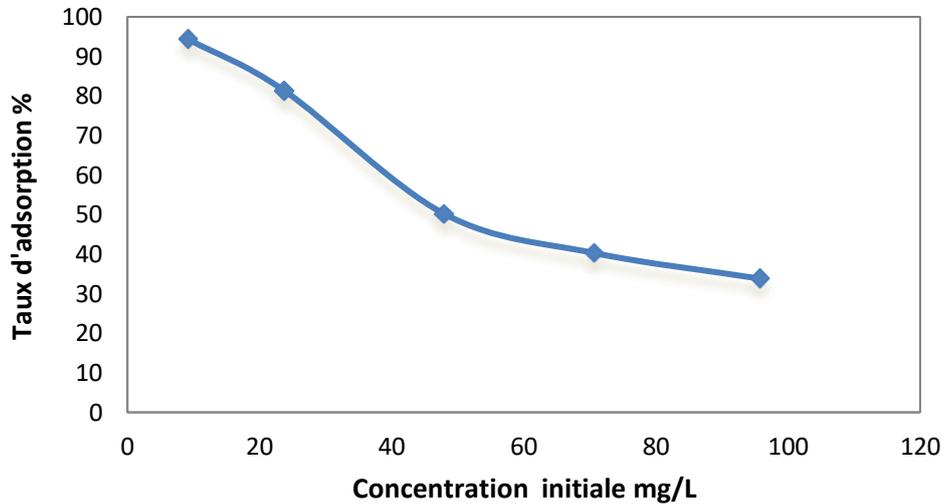


Figure IV.6 : Evolution de taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale.

Conditions : pH=7 ; $C_{sus}=1\text{g}/250\text{mL}$; $W=400\text{tr}/\text{min}$.

La figure IV.6 révèle que le taux d'adsorption diminue de 96,69 % à 35,98 % lorsque la concentration initiale en jaune brillant augmente de 10 à 100 mg/L. Cette diminution est due à la saturation des sites d'adsorption sur la surface de l'adsorbant. Salleh et al [3], explique cette diminution par le fait qu'à une faible concentration, il y a des sites actifs inoccupés sur la surface de l'adsorbant et lorsque la concentration initiale de colorant augmente pour la même masse de l'adsorbant, les sites actifs requis pour l'adsorption des molécules de colorant sont absents

IV.3.3.Effet de pH de la solution

Le pH initial de la solution colorée est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant et le degré d'ionisation de l'adsorbat.

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du jaune brillant a été étudié dans la gamme de pH allant de 2 à 10. La concentration initiale en JB est de 100 mg/L, la concentration de la suspension est de 4 g/L, un temps d'équilibre de 120 min et une température de 25 C°.

L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCl) ou de la base (NaOH). Les résultats obtenus sont représentés dans la figure ci-dessous :

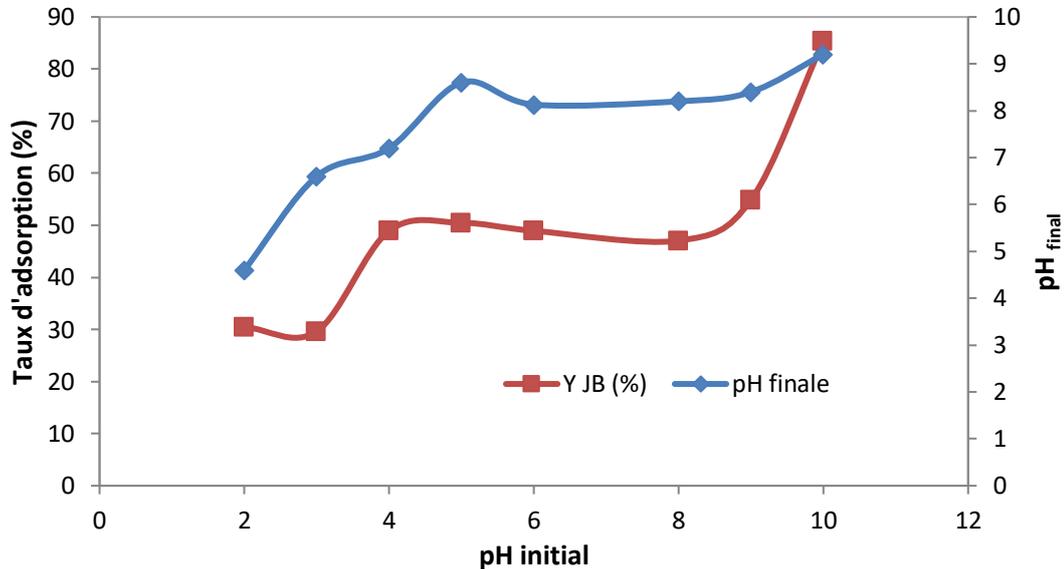


Figure IV.7 : Evaluation de taux d'adsorption du JB et de pH à T=120min en fonction de pH_i

Conditions : [JB]=100mg/L ; C_{sus}=1g/250mL ; W=400tr/min.

D'après cette figure, nous observons que le taux d'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel est très faible au pH acide (Y = 30% pour pH = 2) puis augmente légèrement avec l'augmentation du pH initial (il passe de Y_{JB}=48.93% à pH= 4 à Y_{JB}=54% à pH =9). Au-delà du pH 9 le taux d'adsorption augmente significativement pour atteindre une valeur de 85.43 % à pH=10.

Le faible taux d'adsorption aux pH acide peut être lié au fait que, la présence d'un excès d'ions H⁺ provoque une compétition entre ces ions et les cations du colorant pour occuper les sites d'adsorption et par conséquent diminution de la quantité du colorants adsorbée.

Cette réduction peut être également reliée aux forces répulsives entre les cations du colorant chargés positivement et la surface de l'adsorbant qui est aussi chargée positivement. En effet lorsque le pH de la solution est inférieur au pHPZC du phosphate naturel (pHPzc = 9), la surface de l'adsorbant est chargée positivement ; inversement, lorsque le pH de la solution se rapproche du pHPzc, le nombre de sites d'adsorption chargés négativement augmente de

plus en plus favorisant ainsi l'adsorption du colorant (lorsque $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface est chargée négativement).

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption, nous avons mesuré le pH final de la solution pour toutes les valeurs du $\text{pH}_{\text{Initial}}$. La variation du pH_{Final} (à l'équilibre) en fonction du $\text{pH}_{\text{Initial}}$ (pH initial de la solution) est représentée sur la figure IV.7.

D'après la figure IV.7, on observe que le pH final a été significativement augmenté par rapport au pH initial en milieu acide, ce qui justifie la compétition des ions H^+ pour l'occupation des sites actifs de l'adsorbant. Cependant, en milieu alcalin, le pH_{Final} a légèrement diminué par rapport aux $\text{pH}_{\text{Initial}}$.

IV.4. Isothermes d'adsorption

Pour étudier les isothermes d'adsorption du colorant par le phosphate naturel à la température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$), des volumes de 250 mL de concentrations différentes de colorant allant de (10 à 100 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 1 g de l'adsorbant. La vitesse d'agitation est fixée à 400 tours par min et le temps de contact à 1 heure. Les résultats sont représentés sur la figure IV.8.

D'après cette figure, nous observons que la quantité adsorbée du colorant augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche. L'isotherme obtenu est de type L d'après la classification de Giles et col citée dans le chapitre II (figure II.2).

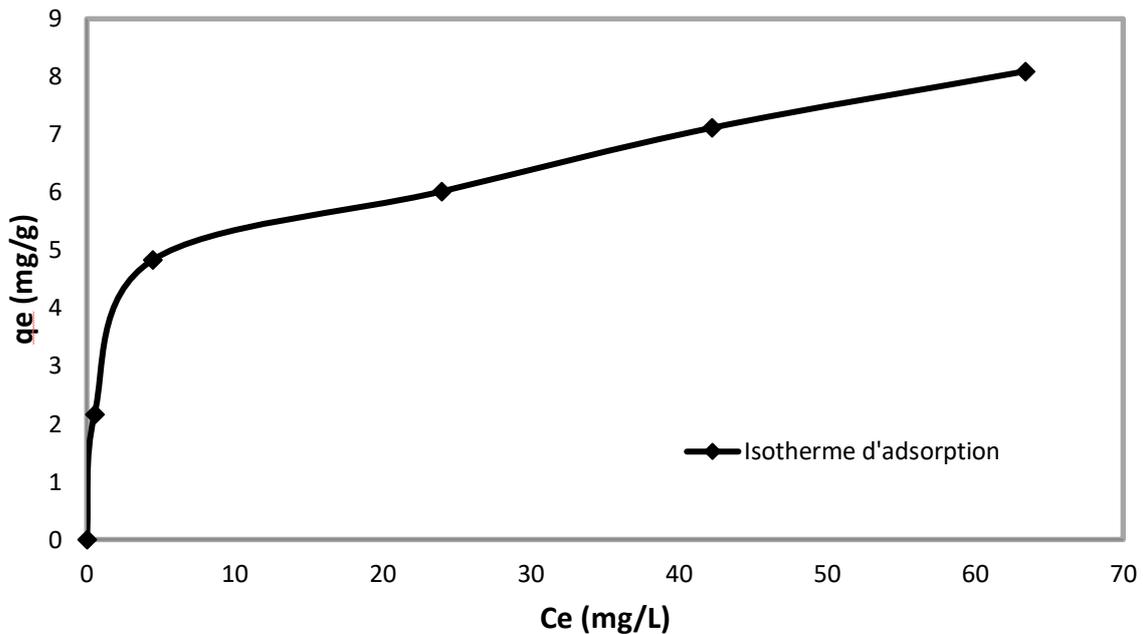


Figure IV.8: Isotherme d'adsorption des ions du colorant JB sur PN

Conditions : pH=7; W = 400 tr/min; C_{sus}=1g/250 mL.

IV.4.1.Modélisation des isothermes d'adsorption

Le tracé des isothermes d'adsorption est un outil simple et puissant pour caractériser l'affinité adsorbant-adsorbat. La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. De nombreux modèles théoriques ont été développés dans la littérature pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre.

IV.4.1.1 Isotherme Langmuir

Le modèle de Langmuir [4] est basé sur les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence de sites définis d'adsorption,
- La surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle de Langmuir est représenté par l'équation ci-dessous :

$$q_e = \frac{Q_0 K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{IV.5})$$

Où :

q_e : Charge d'équilibre sur l'adsorbant (**mg/g**).

Q₀ : Capacité d'adsorption ultime de l'adsorbant (**mg/g**).

K_L : Énergie relative d'adsorption, également connue sous le nom de constante d'équilibre-typiquement déterminée empiriquement (**l/mg**).

C_e : Concentration d'équilibre dans le flux de déchets (**mg/l**).

Le modèle de Langmuir peut être également représenté sous sa forme linéaire qui est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{k \cdot q_e} \quad (\text{IV.6})$$

Une autre caractéristique, appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation (**R_L**), permet de confirmer si le processus d'adsorption se déroule selon le modèle de Langmuir. Ce paramètre d'équilibre **R_L** est défini par Weber et Chakkravoti comme suit [5] :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (\text{IV.7})$$

Si :

R_L > 0 : Adsorption défavorable.

R_L = 1 : Adsorption linéaire.

0 < R_L < 1 : Adsorption favorable.

IV.4.1.2. Isotherme Freundlich

Le modèle de Freundlich [6], est représenté par une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui

restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Freundlich est exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{IV.8})$$

Où :

q_e : Charge d'équilibre de l'adsorption (**mg/g**).

K_F : La capacité d'adsorption à la concentration (**mg/g**) (**L/mg**)^{1/n}.

1/n : Intensité d'adsorption β généralement déterminée empiriquement, et parfois notée comme (sans dimension).

C_e : Concentration d'équilibre dans le flux de déchets (**mg/L**).

La linéarisation de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.9})$$

Le tracé des formes linéaires des deux modèles étudiés : Langmuir ($C_e/q_e = F(C_e)$) et Freundlich ($\ln(q_e) = F(C_e)$), ainsi que leurs paramètres calculés sont représentés dans les figure IV.9 et figure IV.10 et le tableau IV.2

Pour mieux comparer la validité des équations des isothermes, nous avons utilisé la déviation standard normalisée définie comme suit [7]:

$$\text{MRE} = \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}}{q_{\text{exp}}} \right| \left| \frac{100}{n} \right| \quad (\text{IV.10})$$

Avec : n est le nombre de points expérimentaux, q_{exp} et q_{cal} sont respectivement les quantités adsorbées déterminées expérimentalement et calculées par le modèle.

Les valeurs de cette déviation ainsi que les valeurs de RL du modèle de Langmuir sont présentées dans le tableau IV.2 et IV.3 successivement.

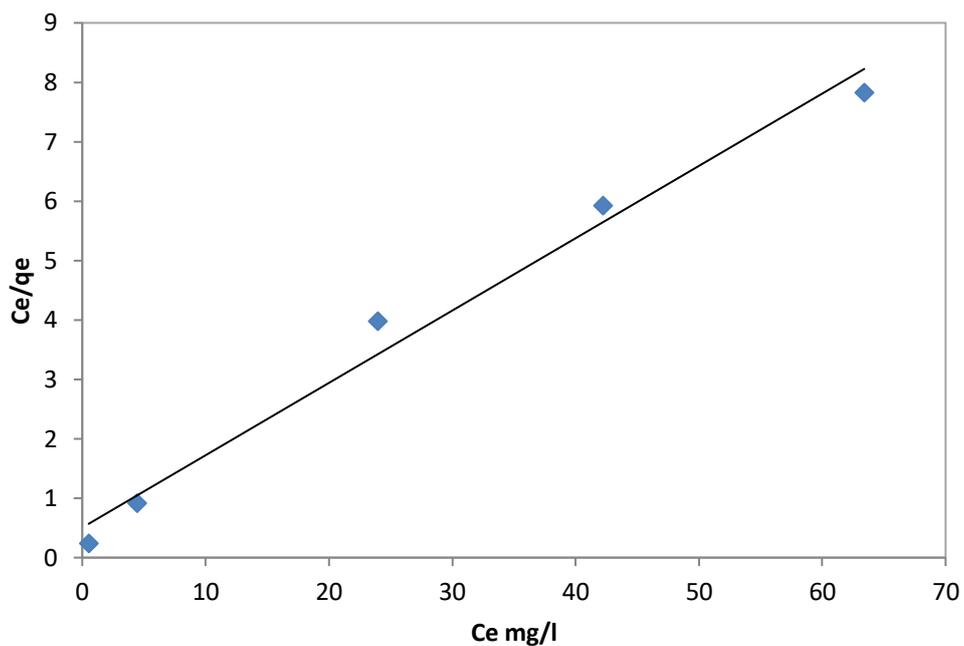


Figure IV.9 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de JB sur PN.

Conditions : pH=7 ; W=400tr/min ; C_{sus}=1g/250mL.

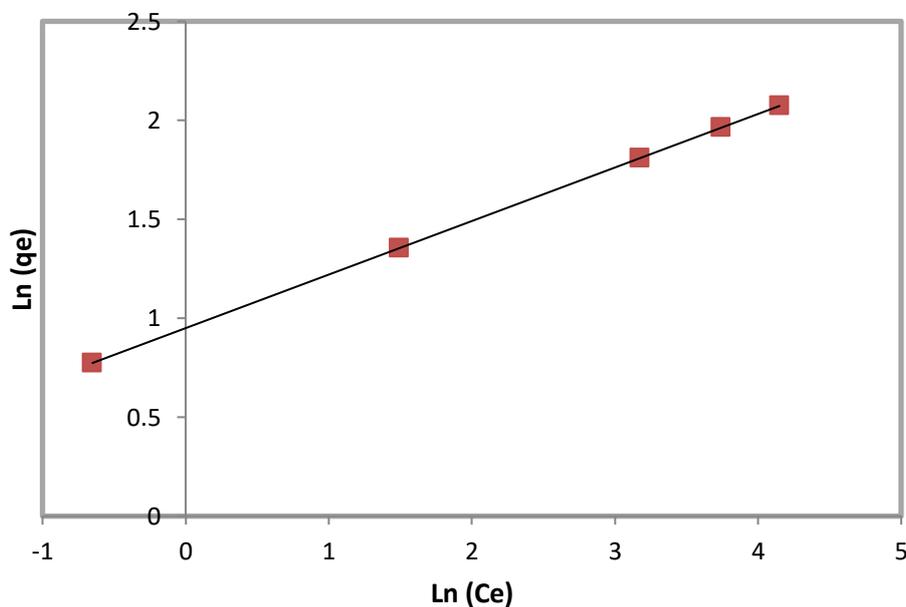


Figure IV.10 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption du JB sur PN

Conditions : pH=7 ; W=400tr/min ; C_{sus}=1g/250mL.

Tableau IV.2 : Les constantes déterminées à partir des deux modèles (Langmuir et Freundlich).

Langmuir			
q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R²	MRE (%)
8,264	0,24	0,983	19,26%
Freundlich			
1/n	K_F	R²	MRE (%)
0,27	2,58	1	4,64%

Tableau IV.3 : Valeurs de R_L pour différents concentrations initiales en JB.

Concentrations (mg/l)	Valeurs de R_L
10	0,294
25	0,143
50	0,077
75	0,052
100	0,04

D'après les figures IV.9 et 10, nous remarquons que la linéarisation de l'isotherme d'adsorption du colorant par les deux modèles Langmuir et Freundlich sont satisfaisantes avec de bons coefficients de corrélation.

D'après le tableau IV.3, nous remarquons, que les valeurs du facteur de séparation sont toutes comprises entre 0 et 1, ce qui indique que le procédé d'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel dans le domaine de concentration choisis est favorable. Ceci confirme encore une fois que l'isotherme tracée est bien présenté par le modèle Langmuir.

Toutefois En comparant les valeurs de R² et de la déviation standard (MRE) calculées pour les deux modèles, nous pouvons dire que le modèle de Freundlich est adéquat pour une bonne description de cette isotherme d'adsorption. Les valeurs (1/n) obtenues étant inférieure

à 1, ceci indique que l'adsorption est favorable et que la surface de matériau étudié est moyennement hétérogène.

IV.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. L'étude cinétique du processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert de soluté de la phase liquide à la phase solide [8]. La modélisation de la cinétique d'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel est faite à l'aide des modèles cinétiques de la réaction de surface. Les modèles cinétiques couramment utilisés pour la réaction de surface sont ceux de pseudo-ordre 1 et de pseudo-ordre 2. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part par leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants

IV.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre a été appliqué pour les différentes concentrations initiales en JB, l'équation du modèle cinétique du premier ordre (ou modèle de Lagergren) est de la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{IV.11})$$

Où : q_e et q_t représente respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre et à temps t .

t est le temps en (**min**).

k_1 est la constante de vitesse d'adsorption(en **g/mg.min**).

Après intégration de l'équation (IV.11) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicables aux données expérimentales : [9]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{IV.12})$$

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) (Figure IV.11). Les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 sont données dans le **tableau IV.4**.

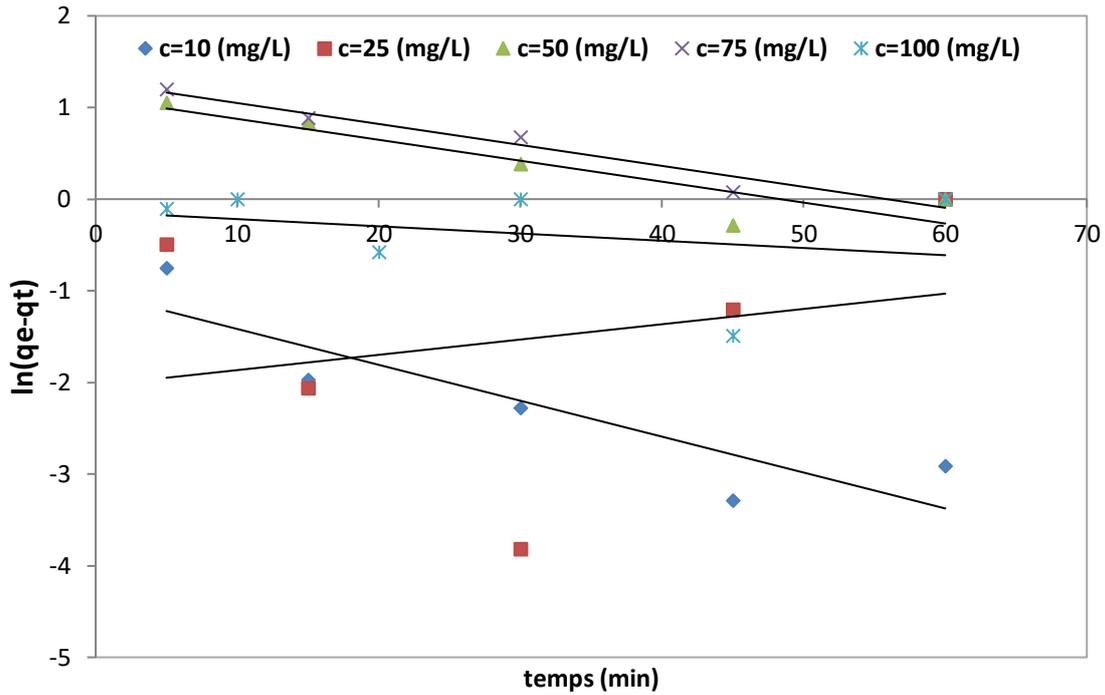


Figure IV.11: Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-premier ordre
pH=7; W = 400 tr/min; $C_{\text{sus}} = 1 \text{ g}/250 \text{ mL}$.

Tableau IV.4: Constantes du modèle de pseudo-premier-ordre.

C (mg/l)	q_e (mg/g) expérimentale	q_e (mg/g) calculés	K_1 (g/mg.min)	R^2	MRE (%)
10	2,168	2,133	0,039	0,786	7,23
25	4,830	4,488	-0,016	0,06	4,86
50	6,016	5,210	0,022	0,829	42,57
75	7,115	6,157	0,022	0,954	42,25
100	8,093	7,521	0,007	0,077	8,56

D'après la figure, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention du jaune brillant sur le phosphate naturel.

D'autre part, les faibles valeurs des coefficients de corrélation R^2 et de la déviation standard MRE permettent de conclure que la cinétique d'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel n'est pas du premier ordre.

IV.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{IV.13})$$

Où : q_e et q_t représentent respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre et à un temps t .

t : est le temps (en **min**).

k_2 : est la constante de vitesse d'adsorption en (**g/mg.min**).

Après intégration de l'équation (IV.13) et application des conditions aux limites, on obtient la forme suivante : [10]

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{IV.14})$$

Le tracé de la forme linéaire de ce modèle ($t/qt = F(\text{temps})$) est présenté sur la figure IV.12.

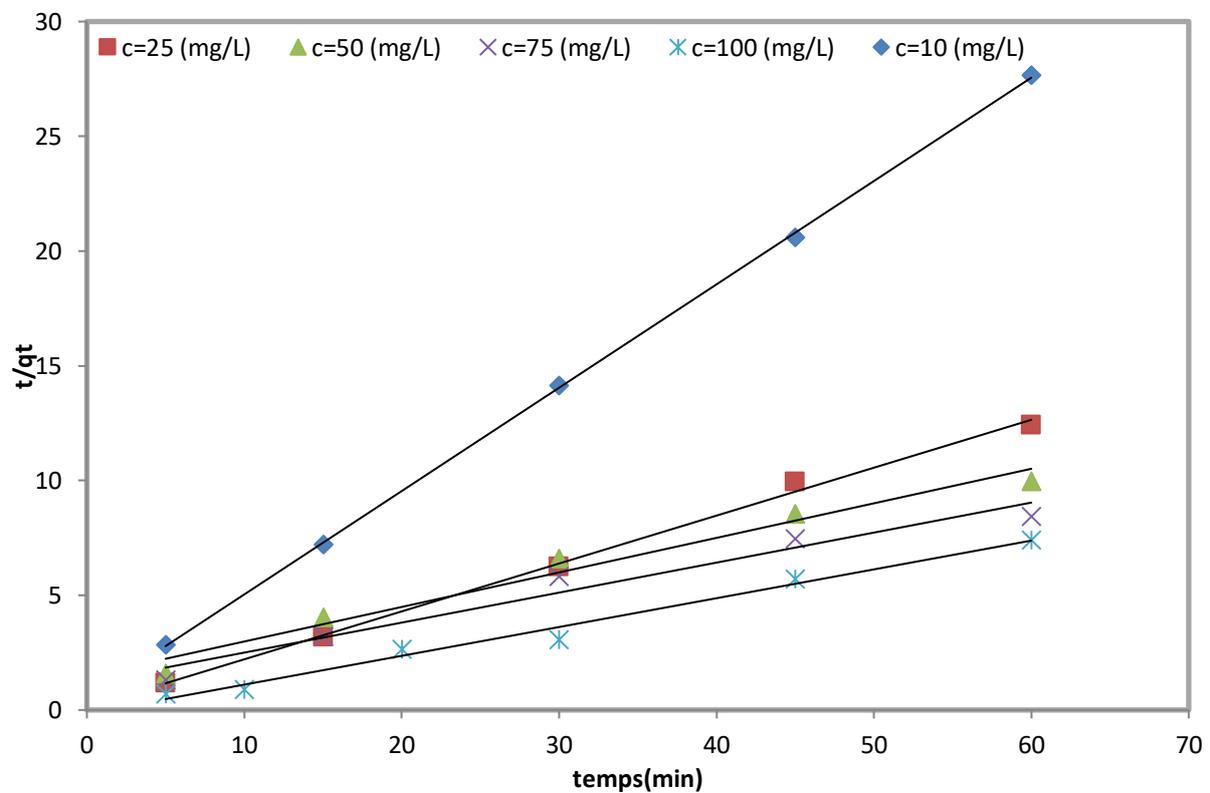


Figure IV.12: Représentation de la forme linéaire de la cinétique du pseudo-second ordre
 pH=7; W = 400 tr/min; $C_{\text{sus}} = 1 \text{ g/250mL}$.

Les constantes de vitesse d'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel pour le modèle du second ordre sont déterminées graphiquement à partir des droites tracées et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Constantes du modèle de pseudo-seconde-ordre.

C (mg/l)	q _e (mg/g)	q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²	MRE (%)
	expérimentale	calculés			
10	2,168	2,179	0,3792	0,999	1,20%
25	4,830	4,761	0,3546	0,997	2,34%
50	6,016	5,725	0,0152	0,972	11,24%
75	7,115	6,671	0,0141	0,962	11,38%
100	8,093	8,161	0,1055	0,985	16,19%

D'après les résultats indiqués sur le tableau IV.5, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique d'adsorption du jaune brillant par le phosphate naturel, car il représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) et une faible valeur de la déviation (MRE). Nous remarquons également que les valeurs de q_e calculées par le modèle sont très proches de celles déterminées expérimentalement, ce que justifié encore que l'adsorption du jaune brillant par le phosphate naturel est bien décrit par la cinétique de pseudo second ordre. Plusieurs études [11, 1], ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les phosphates obéissent au modèle pseudo-second ordre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.Amrouche, T.Arouri, « Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun Tebessa Algérie », Mémoire Master, Université A-Mira Bejaia, 2013
- [2] Humensis-Belin Education 2022, disponible sur : https://manuelnumeriquemax.belin.education/physique_chimie-terminale/spectroscopie-uv-visible.
- [3] M.A.M.Salleh, D.Khalid Mahmoud, W.A.Karim, A.Idris, « Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : A comprehensive review », Desalination, 280, 1-13, 2011.
- [4] E. Robert Alley, « Water quality control handbook, 2nd ed », McGraw-Hill Companies, USA, 2007.
- [5] T.W.Waber, R.K.Chakravorti, « Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorption », AIChE Journal, 20, 228-238, 1974.
- [6] J. Deboer, B.C Lippens, « Studies on pore system in catalysts III. Pore-size distribution curves in aluminium oxide systems » Journal Of Catalysis, 3(1), 38-43, 1964,
- [7] F.Khetal, S.Khelifi, « Etude de la cinétique d'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite naturelle et synthétique » Mémoire Magister, Université A-Mira Bejaia, 2008.
- [8] D. Guigrand, « l'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique » Edition Eyrolles, Paris, 1992.
- [9] L. Mohamed « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline » Environ Science, 6(4), 1049-1059, 2015.
- [10] G. Ozgul , « préparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphobia rigida by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions » Applied surface science, 253, 4843-4852, 2007.
- [11] Z.Graba, S.Hamoudi, D.Bekka, N.Bezzi, R.Boukherroub, « Influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated by Algrian naturel phosphates » Journal of industrial and engineering chemistry, 25, 229-238, 2015.

**Chapitre V : Modélisation de l'adsorption
d'un mélange de colorants sur le
Phosphate naturel par un plan composite**

Chapitre V : Modélisation de l'adsorption d'un mélange de colorants sur le phosphate naturel par un plan composite

Dans ce chapitre, nous voulons mener une étude, plus complète sur le jaune brillant basique, avec un autre polluant modèle, le bleu de méthylène, et surtout étudier l'effet de quelques conditions opératoires sur l'adsorption du mélange de ces deux colorants. En effet les phénomènes d'adsorption de mélanges sont complexes et les eaux usées rarement polluées par un seul composé.

Pour réaliser cette étude, nous avons opté pour les méthodes des plans d'expériences. Ces méthodes permettent notamment d'établir des modèles quadratiques faisant intervenir des paramètres de différentes natures (des paramètres qui dépendent de l'adsorbat, l'adsorbant et les conditions opératoires). Ces méthodes de modélisation sont basées sur l'expérimentation. Le but des plans d'expériences est d'obtenir un maximum d'information en ne réalisant qu'un minimum d'essais, ce qui répond parfaitement au défi qu'impose le contexte économique actuel.

V.1. Définition des plans d'expériences

Par définition, un plan d'expérience est une stratégie permettant d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industriels et de fournir le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire une réponse en fonction des facteurs de variabilités selon un modèle présumé.

De manière générale, la méthode des plans d'expériences cherche à déterminer une relation entre deux types de variables [1] :

- **La réponse** : grandeur de sortie ou grandeur étudiée ;
- **Les facteurs** : grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur, sensés influencer sur les variations de la réponse.

V.2. Principe des plans d'expériences

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de

modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats [2].

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées.

V.3. Différents modèles des plans d'expériences

Il existe plusieurs plans qui sont décrits dans la littérature dont les plus utilisés sont [3] :

- ✓ Plans factoriels complets ;
- ✓ Plans factoriels fractionnaire ;
- ✓ Plans de Plackett et Burman ;
- ✓ Tables de Taguchi ;
- ✓ Plans de Koshal ;
- ✓ Plans Doehlert ;
- ✓ Plans composites centrés.

Pour résumer l'idée essentielle qui doit mener la démarche expérimentale de l'expérimentateur est que l'on met en œuvre un plan d'expérience afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. Pour cela, dans ce travail, notre choix s'est porté sur l'utilisation des plans composites centrés car c'est un plan rapide et facile à mettre en œuvre et l'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et qu'il ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques [3].

V.3.1. Les plans composites centrés [4]

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile. La figure V.1 représente

un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel $2^{k=2}$. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de:

- ✓ n_f essais d'un plan factoriel complet;
- ✓ $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance ϖ du centre du domaine;
- ✓ n_0 essais au centre du domaine.

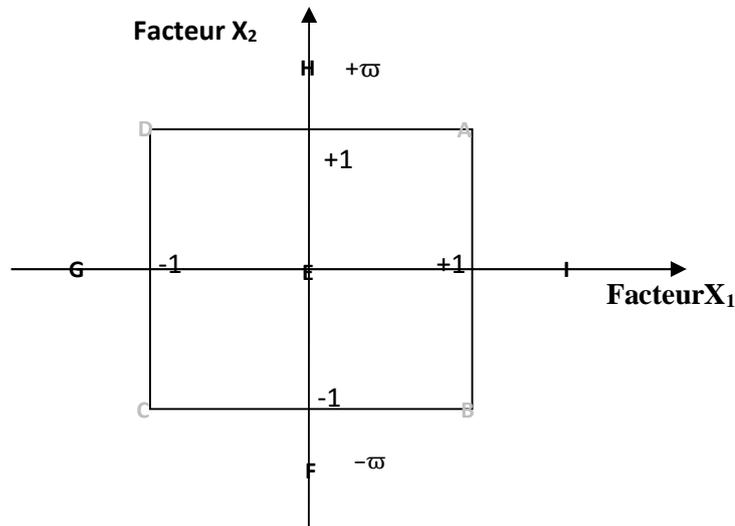


Figure V.1 : représentation schématique de plan composite centré (deux facteurs $k=2$)[4]

V.4. Protocole expérimental et préparation de mélange

Pour étudier l'adsorption d'un mélange de deux colorants (BM + JB) sur le phosphate naturel à la température ambiante, un volume de 250 mL de solution contenant les deux colorants à la concentration désirée est mis en contact, au temps $t = 0$, avec une quantité connue de phosphate naturel. Les concentrations initiales en colorants, la concentration de la suspension et le temps de contact sont fixés selon la matrice des expériences présentée dans le tableau V.2. La vitesse d'agitation est fixée à 400 tr/min. Pour déterminer la concentration

finale des deux colorants, l'échantillon est filtré puis analysé par un spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes maximales des deux colorants (JB : $\lambda_{\max} = 412 \text{ nm}$, BM : $\lambda_{\max} = 664 \text{ nm}$). La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène ainsi que ces caractéristiques sont présentées dans l'annexe A.

V.5. Domaine d'étude du plan d'expériences

V.5.1. Choix des facteurs étudiés

Pour l'étude de l'adsorption du mélange de colorants (jaune brillant et bleu de méthylène) sur le phosphate naturel, nous avons retenus les quatre facteurs suivant dont les niveaux sont rassemblés dans le tableau V.1 :

- facteur 1: temps de séjour (min) ;
- facteur 2: concentration initiale du jaune brillant (mg/L) ;
- facteur 3: la concentration initiale du bleu de méthylène (mg/L) ;
- facteur 4: concentration de la suspension du phosphate naturel (g/250mL).

Les variables choisies ainsi que leur domaine d'étude sont :

Tableau V.1 : Domaine d'étude.

Variables	-1	0	+1	- α	+ α
Temps de séjours (min)	60	90	120	30	150
[BM] (mg/L)	15	22,5	30	7,5	37,5
[JB] (mg/L)	15	22,5	30	7,5	37,5
[C _{susp}] (g/0.25 L)	0,5	0,75	1	0,25	1,25

$$\text{Avec : } \alpha = (2^k)^{\frac{1}{4}} = 2. \quad (\text{V.1})$$

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est:[4]

$$x_i = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (\text{V.2})$$

$$Z_j^0 = \frac{Z_{jmax} + Z_{jmin}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{jmax} - Z_{jmin}}{2} \quad (\text{V.3})$$

Avec :

X_i : Variable centrée réduite ou variable codée ;

Z_j : Facteur contrôlable (variable réelle) ;

Z_j^0 : Variable réelle correspondante au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

Z_{min} : Valeur minimale de la variable réelle ;

Z_{max} : Valeur maximale de la variable réelle.

Il importe de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistiques, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{min} et Z_{max} , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et $+1$ respectivement (Figure V.2) [4]

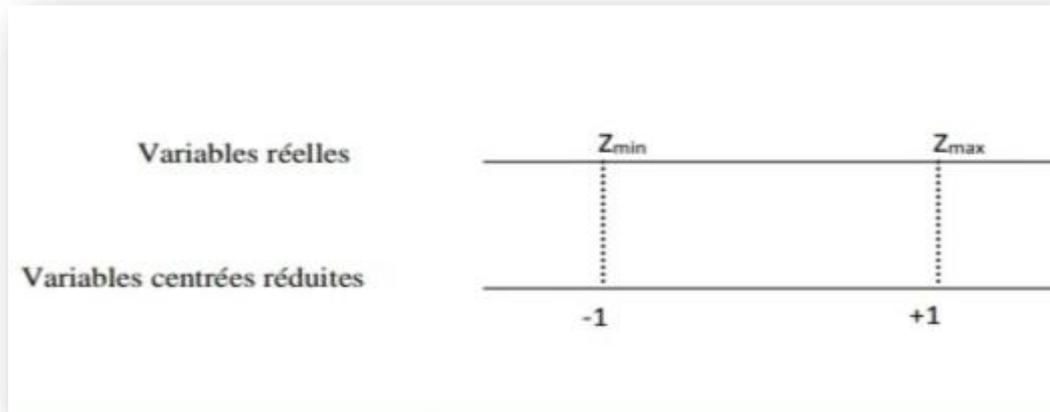


Figure V.2 : Variables centrées réduites [4].

V.5.2. Choix de la réponse

La réponse y à modéliser dans ce travail est le taux d'adsorption des deux colorants sur le phosphate naturel défini par :

$$y(\%) = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (\text{V.4})$$

Avec :

C_0 : concentration initiale (mg/L) ;

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

V.5.3. Choix du plan expérimental

Le plan considéré est un plan composite à quatre facteurs. Le tableau V.2 décrit la matrice expérimentale utilisée, il présente les domaines d'études choisis et précise les niveaux de chaque facteur

Tableau V.2 : domaine d'étude du plan composite à quatre facteurs.

Expériences	Facteurs							
	Temps (min)		[JB] (mg/l)		[BM] (mg/l)		Cusp (g/0,25L)	
	Variables		Variables		Variables		Variables	
	Codées	Réelles	Codées	Réelles	Codées	Réelles	Codées	Réelles
1	-1	60	-1	15	-1	15	-1	0,5
2	-1	60	-1	15	-1	15	1	1
3	-1	60	-1	15	1	30	-1	0,5
4	-1	60	-1	15	1	30	1	1
5	-1	60	1	30	-1	15	-1	0,5
6	-1	60	1	30	-1	15	1	1
7	-1	60	1	30	1	30	-1	0,5
8	-1	60	1	30	1	30	1	1
9	1	120	-1	15	-1	15	-1	0,5
10	1	120	-1	15	-1	15	1	1
11	1	120	-1	15	1	30	-1	0,5
12	1	120	-1	15	1	30	1	1
13	1	120	1	30	-1	15	-1	0,5
14	1	120	1	30	-1	15	1	1
15	1	120	1	30	1	30	-1	0,5
16	1	120	1	30	1	30	1	1
17	0	90	0	22,5	0	22,5	0	0,75
18	0	90	0	22,5	0	22,5	0	0,75
19	0	90	0	22,5	0	22,5	0	0,75
20	0	90	0	22,5	0	22,5	0	0,75
21	-2	30	0	22,5	0	22,5	0	0,75
22	2	150	0	22,5	0	22,5	0	0,75
23	0	90	-2	7,5	0	22,5	0	0,75
24	0	90	2	37,5	0	22,5	0	0,75
25	0	90	0	22,5	-2	7,5	0	0,75
26	0	90	0	22,5	2	37,5	0	0,75
27	0	90	0	22,5	0	22,5	-2	0,25
28	0	90	0	22,5	0	22,5	2	1,25

V.6. Elaboration du modèle de second ordre et calcul des coefficients

Le modèle mathématique de deuxième degré associé au plan choisi s'écrit comme suit

$$\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2 \quad (V.5)$$

Avec b_{11} , b_{22} , b_{33} et b_{44} : effet quadratiques.

Tableau V.3 : Matrice des essais et les résultats de chaque essai.

Essai N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	Y _{JB} (%)	Y _{BM} (%)
1	-1	-1	-1	-1	44,50	91,75
2	-1	-1	-1	1	40,88	89,09
3	-1	-1	1	-1	26,01	78,05
4	-1	-1	1	1	32,01	81,92
5	-1	1	-1	-1	4,47	88,07
6	-1	1	-1	1	32,59	86,06
7	-1	1	1	-1	14,44	74,68
8	-1	1	1	1	23,13	82,65
9	1	-1	-1	-1	40,27	88,83
10	1	-1	-1	1	55,42	92,16
11	1	-1	1	-1	44,00	89,52
12	1	-1	1	1	46,64	90,31
13	1	1	-1	-1	59,68	91,88
14	1	1	-1	1	51,23	91,54
15	1	1	1	-1	50,05	82,65
16	1	1	1	1	43,12	86,82
17	0	0	0	0	49,71	85,02
18	0	0	0	0	44,28	84,52
19	0	0	0	0	48,79	84,52
20	0	0	0	0	49,42	82
21	-2	0	0	0	33,13	91,06
22	2	0	0	0	52,11	90,91
23	0	-2	0	0	53,13	92,30
24	0	2	0	0	24,36	82,76
25	0	0	-2	0	53,05	94,21
26	0	0	2	0	42,10	88,27
27	0	0	0	-2	29,58	73,86
28	0	0	0	2	40,33	84,38

V.6.1. Etablissement des modèles

V.6.1.1 Estimation des coefficients des modèles

Les coefficients de modèle sont estimés par l'équation suivante :

$$\beta = (X^t X)^{-1} X^t Y \quad (V.6)$$

Où $(X^t X)^{-1}$ est la matrice de dispersion qui donnée dans le tableau V.4

Tableau V.4 : La matrice de dispersion.

Matrice de dispersion															
0,25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-0,062	-0,062	-0,062	-0,062
0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,041	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,062	0	0	0	0
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,041	0,010	0,010	0,010
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,041	0,010	0,010
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,010	0,041	0,010
-0,062	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,010	0,010	0,010	0,041

Les valeurs des coefficients de ces modèles sont regroupées dans le tableau ci-dessous

Tableau V.5 : Valeurs des coefficients du modèle de second ordre des réponses

Coefficients		Y _{JB} (%)	Y _{BM} (%)
Terme constant	b₀	48,053	84,015
Effets linéaires	b₁	8,764	1,712
	b₂	-4,522	-1,514
	b₃	-2,981	-2,695
	b₄	2,628	1,505
Effets d'interaction	b₁₂	5,406	0,089
	b₁₃	0,252	1,409
	b₁₄	-2,298	0,049
	b₂₃	0,947	-0,544
	b₂₄	0,080	0,280
	b₃₄	-1,300	1,154
Effets quadratiques	b₁₁	-1,849	1,644
	b₂₂	-2,816	0,780
	b₃₃	-0,608	1,708
	b₄₄	-3,764	-1,321

V.7. Analyse statistique

V.7.1. Signification des coefficients

Dans ce premier plan, il ne s'agit pas de trouver les meilleures valeurs pour les paramètres, mais d'étudier s'il existe effectivement des interactions non significatives entre les facteurs afin de simplifier le modèle dans le cas échéant. A cet effet, nous devons faire une analyse statistique des résultats, qui consiste à tester la signification de tous les coefficients de régression par comparaison avec l'erreur de reproductibilité et à établir si l'équation est adéquate. Cette discussion porte le nom d'analyse de régression, la vérification de la signification des coefficients nécessite donc le calcul de la variance de reproductibilité donnée par la relation citée ci-dessous :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Y_{0i} - \check{Y}_{0 moy})^2}{N_0 - 1} \quad (V.7)$$

Avec :

Y_{0i} : la réponse expérimentale observée au point i du centre du domaine ;

$\check{Y}_{0\text{ moy}}$: la valeur moyenne des réponses observées au centre du domaine ;

N_0 : le nombre de mesures au centre du domaine.

La variance des mesures σ^2 est estimée par la variance de reproductibilité S^2_{rep} calculée en utilisant les résultats des quatre essais effectués au centre du domaine. Cette variance constitue une bonne estimation de l'écart type moyen que l'on aurait pu obtenir en répétant plusieurs fois chaque expérience. [5]

Puisqu'il n'est pas nécessaire de refaire plusieurs fois l'ensemble du plan, il est donc beaucoup plus avantageux de se servir de l'écart type des expériences réalisées au centre. Le calcul de S^2_{rep} est indispensable pour vérifier la signification des coefficients des modèles retenus.

Tableau V.6 : Valeurs de variance de reproductibilité pour chaque réponse.

La réponse	Y_{JB} (%)	Y_{BM} (%)
S^2_{rep}	6,463	1,862

L'écart type de chaque coefficient est ensuite calculé par la relation suivante [3] :

$$S_{bj} = \sqrt{c_{jj} S_{\text{rep}}} \quad (\text{V.8})$$

C_{jj} : Etant les termes diagonaux de la matrice de dispersion $(X^tX)^{-1}$.

Le teste de student expérimental est obtenu en utilisant l'équation suivante [3] :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (\text{V.9})$$

Un facteur est significatif à 5% lorsque sa valeur de student estimé (t_j) expérimentalement est supérieure ou égale à la valeur de student tabulée ($t_{\alpha=0.05}(f)=3.182$), relative à un test bilatéral et pour un degré de liberté $f=N_0-1=3$. Les valeurs de t_j de chaque réponse sont rassemblées dans le tableau V.7.

Tableau V.7 : Valeurs des t_j pour chaque réponse.

Coefficients	Y _{JB} (%)		Y _{BM} (%)	
	t_j	Signification	t_j	Signification
b₀	37,803	S	123,121	S
b₁	16,888	S	6,147	S
b₂	8,715	S	5,436	S
b₃	5,745	S	9,674	S
b₄	5,065	S	5,405	S
b₁₂	8,507	S	0,262	NS
b₁₃	0,397	NS	4,131	S
b₁₄	3,616	S	0,143	NS
b₂₃	1,490	NS	1,595	NS
b₂₄	0,127	NS	0,820	NS
b₃₄	2,046	NS	3,384	S
b₁₁	3,563	S	5,902	S
b₂₂	5,427	S	2,802	NS
b₃₃	1,172	NS	6,132	S
b₄₄	7,254	S	4,743	S

Les résultats insérés dans le tableau indiquent que tous les facteurs en gras présentant les valeurs de t_j inférieures à la valeur de student critique ($t_{\alpha=0,05}=3,182$) sont non significatifs et ils sont éliminés dans les équations de régression obtenus précédemment.

Après élimination des coefficients non significatifs des équations de régression, les modèles retenus s'écrivent comme suit :

$$Y_{BM}=84,015+1,712x_1-1,514x_2-2,695x_3+1,505x_4+1,409x_1x_3+1,154x_3x_4+1,644x_1^2+1,708x_3^2-1,321x_4^2 \quad (V.10)$$

$$Y_{JB}=48,053+8,764x_1-4,522x_2-2,981x_3+2,628x_4+5,406x_1x_2-2,298x_1x_4-1,849x_1^2-2,816x_2^2-3,764x_4^2 \quad (V.11)$$

L'exploitation de ces modèles, après traçage des diagrammes des effets (figures ci-dessous), donne des informations sur l'effet de chaque paramètre ainsi que l'interaction entre eux sur chaque réponse étudiée

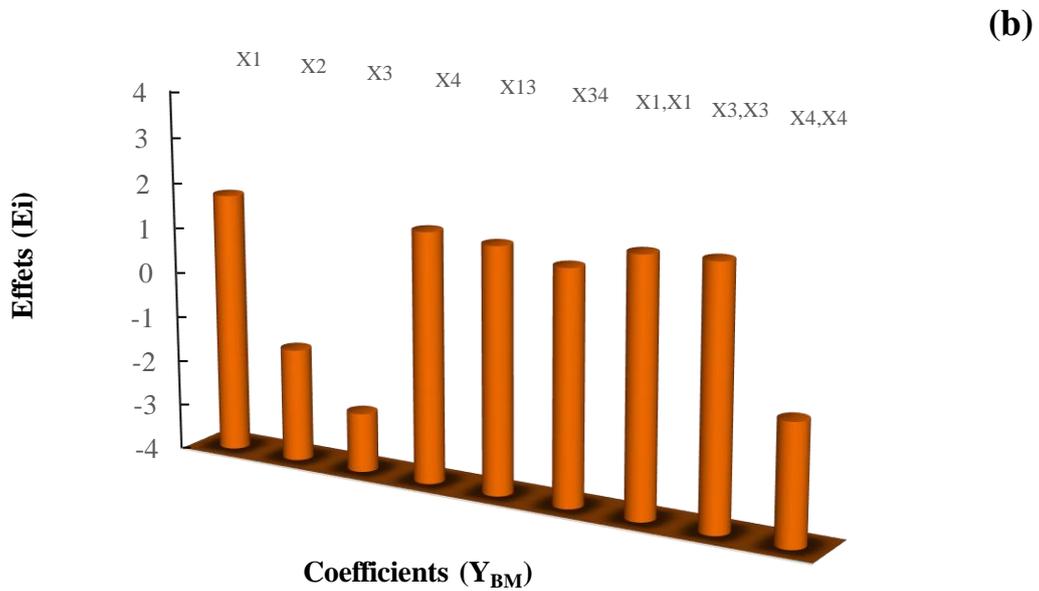
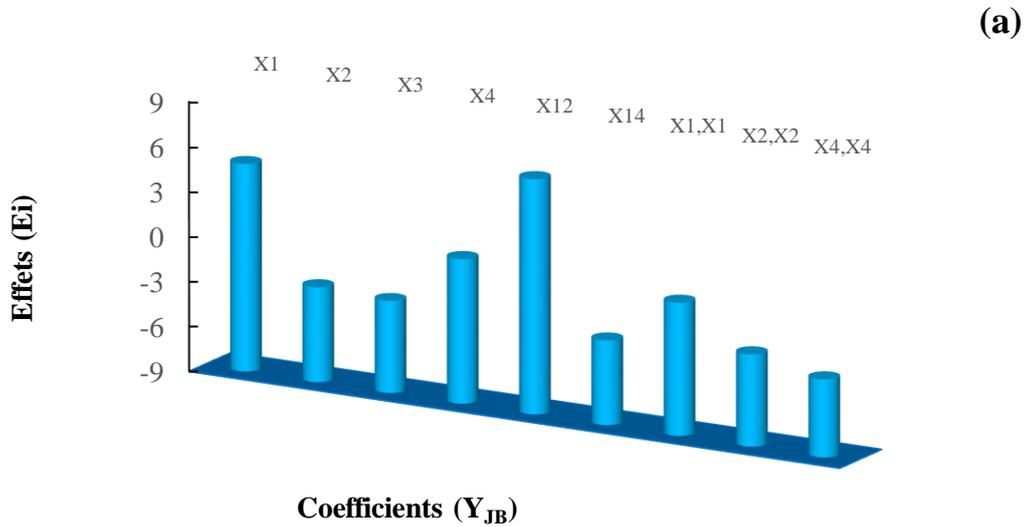


Figure V.3 : Représentation des effets principaux et les interactions significatives pour les deux modèles retenus (a) : Y_{JB} et (b) : Y_{BM} .

Les deux figures (figure V.3 (a et b)) illustre la représentation graphique de l'effet de chaque paramètre sur le taux d'adsorption du JB et de BM. Nous remarquons que dans les

deux modèles, le temps du contact et la concentration de la suspension ont un effet positif sur les réponses étudiées (Y_{JB} et Y_{BM}), tandis que les concentrations initiales en JB et en BM ont un effet négatif sur le taux d'adsorption de ces deux colorants sur le phosphate naturel.

V.7.2. Validation des équations des modèles

V.7.2.1 Recherche du biais des modèles [3]

La recherche du biais peut se faire à l'aide du teste de Fisher-Snedecor, en comparant entre la valeur calculée F_{exp} pour chaque réponse et la valeur tabulée F_{α} du test de Fisher, pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et pour $f_1 = N - \lambda$ et $f_2 = N_0 - 1$ degrés de liberté. On rappelle que λ : est le nombre de coefficients significatifs du modèle et N , le nombre d'expériences réalisées. L'expression du test de Fisher Snedecor est donnée par l'équation ci-dessous qui compare la variance résiduelle à la variance de reproductibilité

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (V.12)$$

Les expressions des variances de reproductibilité et résiduelle sont données par les équations V.7 et V.13 successivement.

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \lambda} \quad (V.13)$$

Avec \hat{y}_i : la réponse calculée à partir du modèle, $(N - \lambda)$ le nombre de degrés de liberté et (λ) le nombre de coefficients significatifs.

D'une manière générale, si $F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F_{\alpha}(0.95, N - \lambda, N_0 - 1)$, alors la variance résiduelle peut être considéré comme non significatifs différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais.

Les différents résultats obtenus pour les deux réponses sont donnés dans le tableau (V.8) suivant :

Tableau V.8 : Valeur de F_{exp} et F_{α} (tabulées) pour les réponses étudiées.

Réponse	Y_{JB} (%)	Y_{BM} (%)
$f_1=N-\lambda$	18	18
$f_2=N_0-1$	3	3
$F_{\alpha}(f_1,f_2)$	Entre 8,66 et 8,7	Entre 8,66 et 8,7
F_{exp}	7,947	4,826

D'après le tableau, nous remarquons que toutes les valeurs de F_{exp} sont inférieures aux valeurs tabulées F_{α} (f_1, f_2), alors la variance de reproductibilité et la variance résiduelle peuvent être considérées comme statistiquement égales, donc les modèles considérés représentent bien les variations des facteurs étudiés. En d'autres termes les modèles sont non biaisés.

V.7.2.2. Test de signification de la régression

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la régression. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement plus grande que la part due aux variations aléatoires.

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant [4]:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(\hat{y}_i - y_{moy})^2}{(\lambda - 1)}}{S_{rés}} \quad (V.14)$$

$$\text{Avec : } y_{moy} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (V.15)$$

Si F est supérieur à la valeur tabulée du test Fisher $F_{\alpha}(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \lambda - 1$ et $f_2 = N - \lambda$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

Les résultats du test de Fisher obtenus sont dressés dans le tableau V.9

Tableau V.9 : Valeurs de teste Fisher pour les réponses étudiées.

Réponse	Y _{JB}	Y _{BM}
$f_1=\lambda-1$	9	9
$f_2=N-\lambda$	18	18
$F_q(f_1,f_2)$	2,46	2,46
F_{exp}	8,141	8,853

Les valeurs expérimentales de Fischer F_{exp} pour les deux modèles sont nettement supérieures à celles tabulées, donc les équations de régression sont adéquates et les modèles retenus sont valides à 95%. Les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur les réponses.

V.7.2.3. Comparaison entre les réponses estimées et les réponses expérimentales

Le tableau ci-dessous ressemble les réponses expérimentales, les réponses estimées et les résidus. La comparaison entre les réponses prédites et les réponses expérimentales se fait en traçant l'une des deux réponses en fonction de l'autre. Ces courbes sont données dans les figures ci-dessous :

Tableau V.10 : Comparaison entre les réponses estimées et les réponses expérimentales.

N° essai	Y _{JB}			Y _{BM}		
	Exp	Estimées	e _i	Exp	Estimées	e _i
1	44,501	38,842	5,658	91,759	89,602	2,157
2	40,88	48,696	-7,816	89,099	90,304	-1,205
3	26,019	32,879	-6,860	78,059	79,083	-1,024
4	32,01	42,733	-10,723	81,921	84,405	-2,483
5	4,477	18,983	-14,505	88,076	86,573	1,502
6	32,596	28,837	3,759	86,068	87,275	-1,207
7	14,44	13,020	1,4198	74,689	76,054	-1,364
8	23,137	22,874	0,2632	82,657	81,376	1,281
9	40,275	50,153	-9,877	88,837	90,208	-1,371
10	55,422	50,813	4,609	92,163	90,911	1,252
11	44,005	44,190	-0,185	89,523	85,328	4,195
12	46,64	44,850	1,789	90,31	90,649	-0,339
13	59,683	51,922	7,760	91,889	87,179	4,709

14	51,239	52,582	-1,342	91,547	87,882	3,665
15	50,051	45,959	4,092	82,652	82,298	0,353
16	43,122	46,619	-3,496	86,828	87,620	-0,791
17	49,715	48,053	1,662	85,023	84,015	1,007
18	44,284	48,053	-3,7691	84,52	84,015	0,504
19	48,79	48,053	0,736	84,520	84,015	0,504
20	49,423	48,0531	1,3698	82	84,015	-2,015
21	33,13	23,127	10,003	91,068	87,168	3,899
22	52,11	58,183	-6,073	90,91	94,019	-3,109
23	53,136	45,832	7,304	92,305	87,045	5,260
24	24,367	27,7416	-3,374	82,762	80,986	1,775
25	53,059	54,0161	-0,956	94,215	96,239	-2,023
26	42,107	42,090	0,017	88,273	85,459	2,814
27	29,587	27,7373	1,850	73,866	75,718	-1,851
28	40,330	38,251	2,079	84,384	81,742	2,642

Avec $e_i = y_i - \hat{y}_i$: sont les résidus. (V.16)

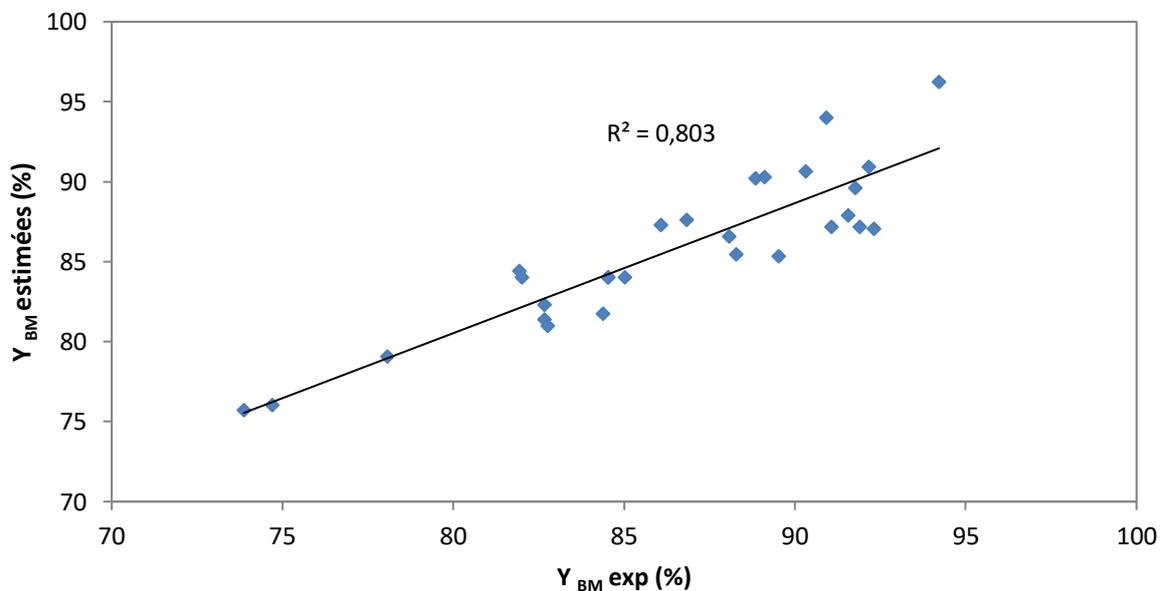


Figure V.4 : Comparaison entre les valeurs des réponses estimées et celles donnés par les expériences pour le taux d'adsorption du bleu de méthylène.

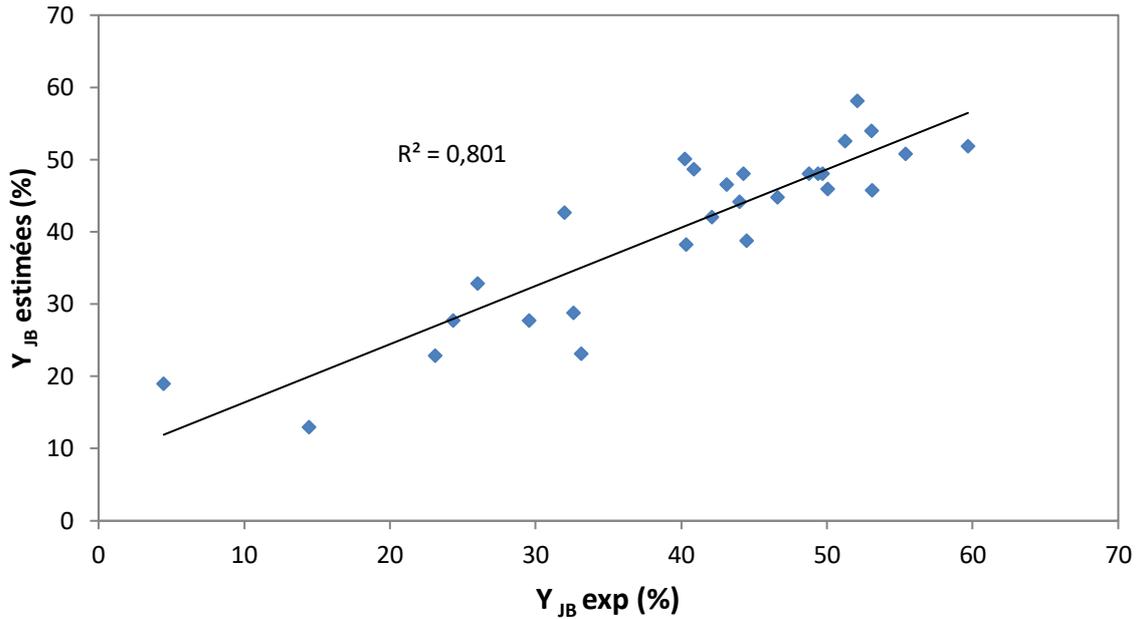


Figure V.5 : Comparaison entre les valeurs des réponses estimées et celles donnés par les expériences pour le taux d'adsorption du jaune brillant.

Nous constatons d'après les figures ci-dessus que le modèle mathématique du second ordre simule bien le phénomène étudié.

V.7.3. Coefficient de détermination [1]

Le coefficient de détermination R^2 , donnée par la relation (V.17) est à la fois la fonction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul et un indice de la qualité de la régression. Ce coefficient varie entre 0 et 1, une valeur proche de 1 correspond à un modèle avec un très bon pouvoir prédictif.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_{moy})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - y_{moy})^2} \quad (V.17)$$

Le coefficient de détermination ajusté \bar{R}^2 , donnée par la relation (V.18) est défini relativement de façon analogue, comme étant la fraction de la réponse expliquée par le modèle seul, relativement aux degrés de liberté correspondants.

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\lambda - 1}{N - \lambda} \quad (V.18)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessus

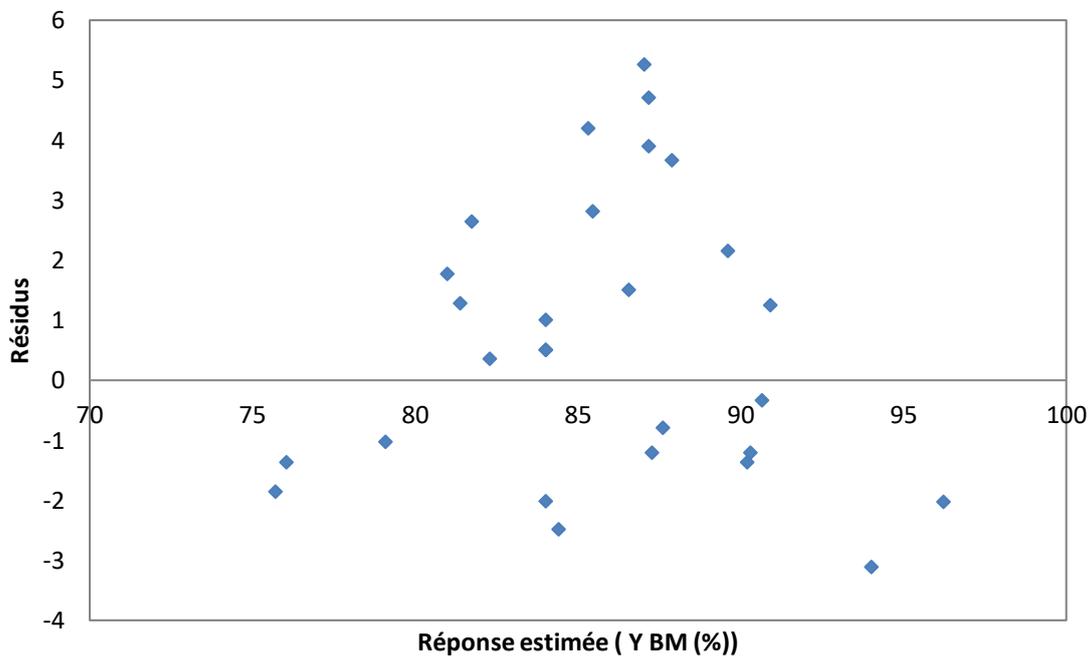
Tableau V.11 : Valeurs de coefficient R^2 et \bar{R}^2 .

Réponses	Y_{JB} (%)	Y_{BM}
R^2	0,814	0,839
\bar{R}^2	0,631	0,758

Les résultats obtenus montrent que plus de 83% des variations de taux d'adsorption du bleu de méthylène et plus de 81% de taux d'adsorption du jaune brillant sont expliquées par les régressions correspondantes, ce qui prouve que les deux modèles sont en bon accord avec l'expérience, pour ces pourcentages.

V.7.4. Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité des modèles retenus peut être faite par une analyse des résidus. Les résidus regroupés dans le tableau V.10 sont tracés en fonction des réponses estimées (Figure V.6).



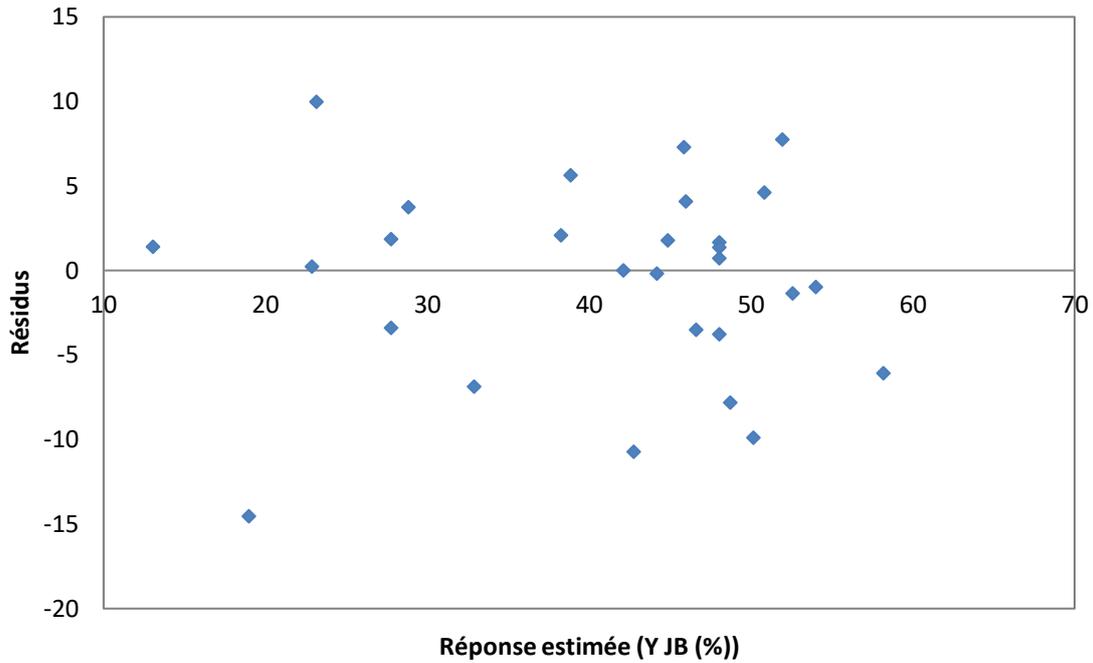


Figure V.6 : Diagramme des résidus des deux réponses.

✓ **Calcul de la moyenne des résidus [4] :**

L'évaluation de la qualité du modèle peut être faite par une analyse de moyenne des résidus

$$Moy_{rés}(\%) = \frac{\sum e_i}{N} \quad (V.19)$$

Avec :

e_i : résidu ;

N : nombre d'essais.

Tableau V.12 : Les valeurs de la moyenne des résidus de chaque réponse.

Réponse	Y _{JB} (%)	Y _{BM} (%)
Moyenne résidu (%)	0,52	0,66

Nous remarquons que ces diagrammes ne laissent apparaître aucune relation entre les réponses estimées et les résidus car les points semblent disposés aléatoirement. En conclusion, les modèles du second ordre obtenus expliquent bien les résultats expérimentaux, les tests de validation et la moyenne des résidus le confirment.

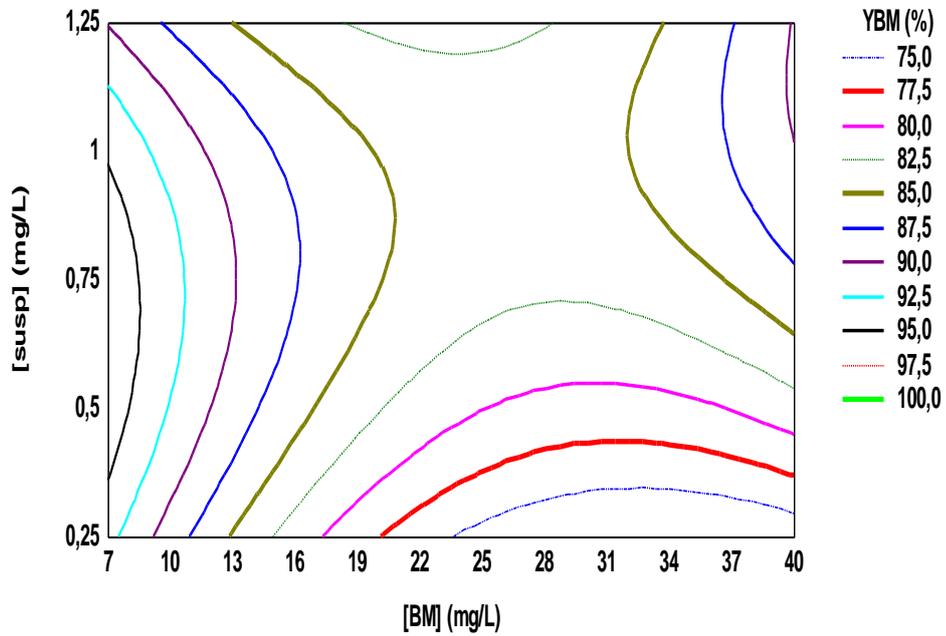
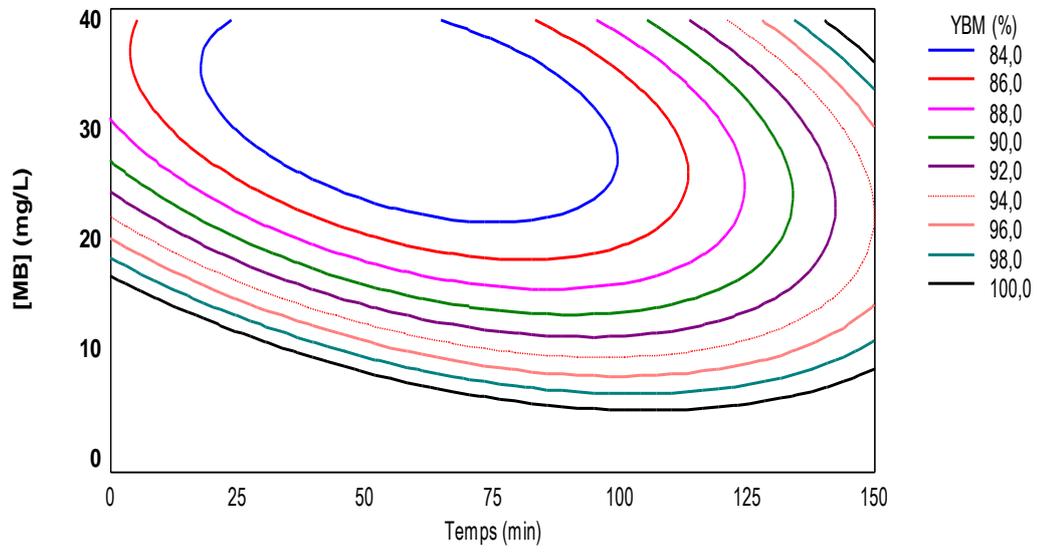
V.8. Analyse graphique des résultats

Un des grands avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique.

Plusieurs types de graphiques sont disponibles pour restituer de manière interprétable l'équation du modèle empirique. Dans le contexte des plans d'expériences pour l'étude des surfaces de réponse, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes de surfaces de réponse et de courbes iso-réponse. Les courbes iso-réponses, constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. Elles s'interprètent comme les courbes de niveaux, dessinées sur une carte topographique. Tout comme pour les surfaces de réponse, cette représentation ne fait intervenir que 2 facteurs à la fois, les autres devant être fixés à un niveau constant

V.8.1. Effet des interactions (X13) : temps – [BM] et (X34) : [BM]-[Csusp] sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène

La figure (V.7 (a et b)) ci-dessous présente les courbes iso-réponses de l'effet du temps de contact, la concentration initiale en bleu de méthylène et la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du bleu de méthylène dans le mélange.



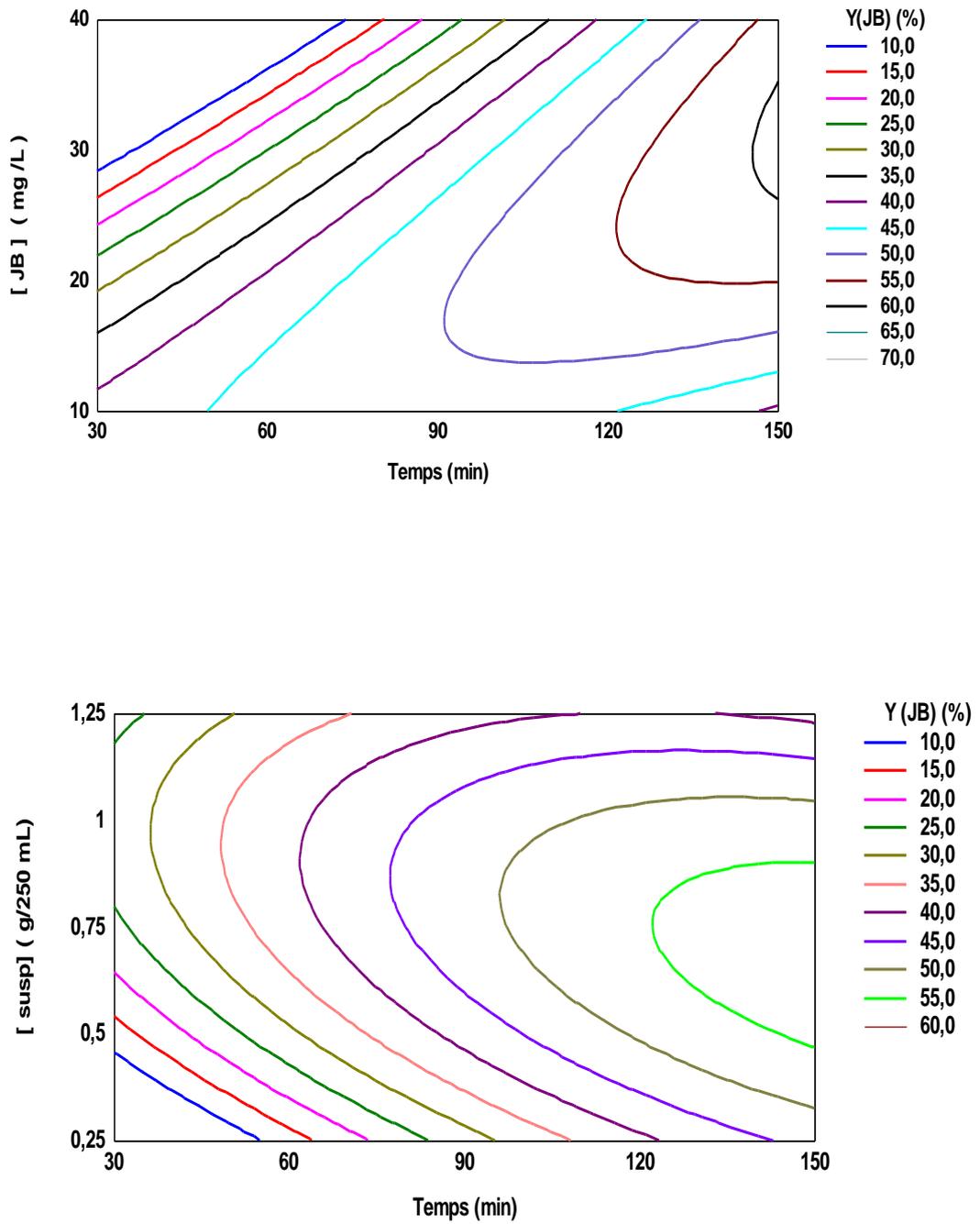
Figures V.7: Courbes isoréponses des interactions : (a) : Temps- [BM] et (b) : [BM]-[Csusp] influençant le taux d'adsorption du bleu de méthylène

Il apparaît nettement sur la figure (v.7.a), l'existence d'une région minimale qui correspond à une réponse égale 84 %. Cette figure indique aussi qu'un allongement du temps de contact conduit à une élimination totale du bleu de méthylène dans le cas de faible concentration initiale

Sur la figure (V.7.b), nous observons trois domaines de variation de la réponse. Un premier domaine où nous constatons une légère augmentation de la réponse, un deuxième domaine où la réponse reste pratiquement constante puis un troisième domaine où la réponse croît.

V.8.2. Effet des interactions (X12) : temps -[JB] et (X14) : temps -[Csusp] sur le taux d'adsorption du jaune brillant

Afin d'évaluer l'influence du temps de contact sur le taux d'adsorption du jaune brillant, nous avons construit deux courbes d'iso réponses du taux d'adsorption du jaune brillant en fonction de la concentration initiale en jaune brillant basique et de la concentration de la suspension tout en fixant la valeur de la concentration initiale en bleu de méthylène à 22,5 mg/L ($X_3 = 0$). Les deux courbes respectives (a et b) sont regroupées dans la figure V.8. Il apparaît sur cette figure que la concentration initiale en jaune brillant a un effet négatif sur la réponse, puisque le taux d'adsorption du jaune brillant diminue de 46 % à 10 % quand la concentration initiale en jaune brillant augmente de 10 mg/L à 30 mg/L, tandis que le taux d'adsorption augmente de 10 % à 50% lorsque le temps de contact augmente de 30 à 150 min. Par conséquent, il faut augmenter le temps de contact pour accroître le taux d'adsorption.



Figures V.8: Courbes isoréponses des interactions : (a) : Temps- $[JB]$ et (b) : Temps- $[Csusp]$ influençant le taux d'adsorption du jaune brillant

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] S.Boudboub, S.Zaidi, « Modélisation de l'adsorption du zinc sur l'hydroxyapatite par la méthode de la planification des expériences » Mémoire DEUA, Université A-Mira Bejaia, 2009.
- [2] M.Ayad, Y.Barka, « Modélisation des betons ordinaires par des plans d'expériences » Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2013.
- [3] H.Benbelaid, S.Boudboub, « Modélisation de la synthèse de l'hydroxyapatite par la méthode de Doehlert et la sorption du cadmium » Mémoire d'Ingénieur d'Etat, Université A-Mira, Bejaia, 2012.
- [4] I.Yahiaoui « Les plans d'expériences initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré » Cours, Université A-Mira Bejaia, 2014.
- [5] C.Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, 2009.

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

Les travaux décrits dans ce mémoire, apporte une nouvelle contribution à la recherche menée au niveau du laboratoire de Génie de l'Environnement concernant les phosphates naturels, et leurs applications à la décontamination des eaux usées par les colorants synthétiques.

L'objectif de cette étude consiste, d'une autre part, à l'exploitation d'une source naturelle « le phosphate » plus abondante en Algérie dans le domaine du traitement des eaux usées. D'autre part, à étudier les facteurs influents sur l'adsorption d'un colorant cationique sur ce matériau à savoir : la concentration initiale du colorant, la concentration de la suspension, le temps de contact et le pH de la solution. Nous avons également fait une étude cinétique et une modélisation des isothermes d'adsorption.

Les différentes techniques d'analyses DRX, ATG, IR utilisées pour caractériser le matériau étudié ont révélé une composition et des propriétés appréciables sur le plan chimique, minéralogique et thermique.

Les phases minéralogiques majeures identifiées sont : la fluoroapatite carbonaté et l'hydroxyapatite carbonaté. Des petites quantités en calcite, la dolomite, deerite et Quartz comme phases secondaires.

L'analyse par spectrométrie infrarouge a révélé des bandes principales attribuées aux ions carbonates, les ions phosphates et les ions hydroxyles OH^- .

L'analyse thermique (thermogravimétrie) a indiqué l'existante des carbonates dans la structure du phosphate naturel et également la stabilité thermique de notre matériau.

Les résultats de l'adsorption du colorant jaune brillant basique par le phosphate naturel ont montré que, la rétention de ce colorant est achevée au bout d'un temps d'équilibre égal à 120 minutes. L'étude de l'effet du pH a montré que le taux d'élimination a atteint son maximum à pH 10. L'effet de la concentration initiale du jaune brillant et de celle de la suspension ont aussi été examinés.

Les résultats de l'étude cinétique, montrent que la réaction d'adsorption est plus ou moins lente. Les régressions linéaires ont montré que la cinétique est contrôlée par le modèle du pseudo second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation et de l'erreur MRE correspondants à chaque modèle.

Selon les concentrations initiales choisies du jaune brillant, les données expérimentales de l'isotherme sont bien interprétées par les modèles de Langmuir et Freundlich. Toutefois la comparaison des valeurs des coefficients de corrélation et de l'erreur MRE (déviation standard normalisée) indique que le modèle de Freundlich décrit mieux les données de l'isotherme d'adsorption sur le phosphate naturel.

Dans le but de tester l'efficacité de ce phosphate dans l'adsorption d'un mélange binaire de colorants (le jaune brillant et le bleu de méthylène) et également étudier l'influence de certains paramètres opératoires sur ce procédé, nous avons adopté une méthode mathématique « les plans d'expériences » pour mieux planifier et réduire le nombre d'essais.

Les résultats obtenus ont montré que les facteurs étudiés, à savoir le temps de contact, les concentrations initiales en JB et en BM, la concentration de la suspension ainsi que les interactions entre ces paramètres, ont un effet important sur les réponses étudiées, à savoir le taux d'adsorption du JB et le taux d'adsorption du BM.

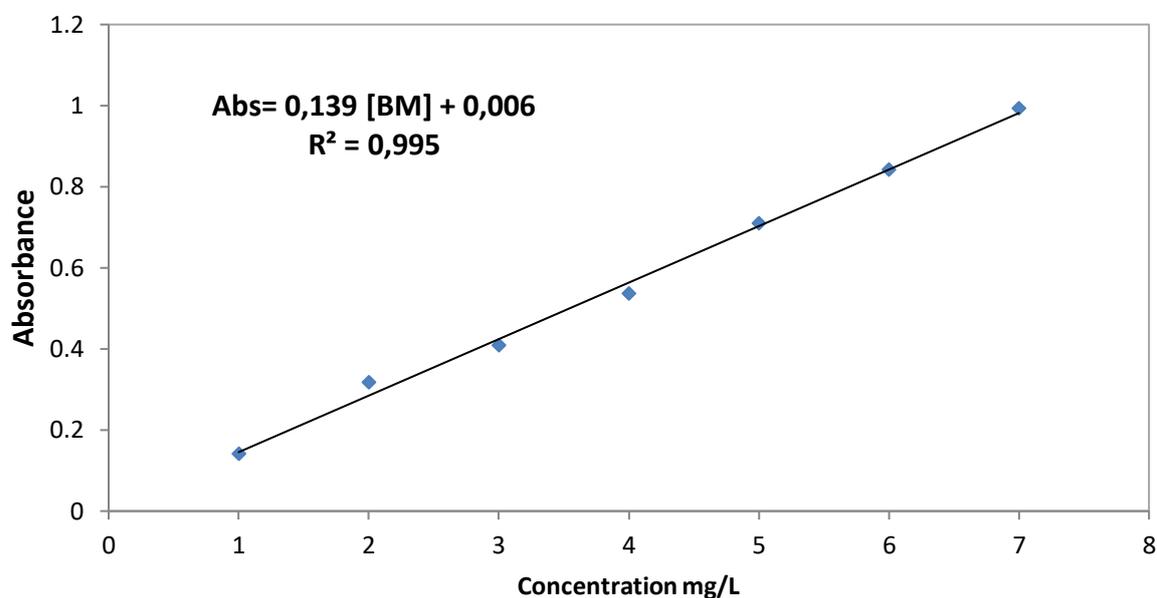
Les courbes isoréponses obtenues pour les différents modèles ont montré que tous les facteurs retenus pour cette étude, influent différemment sur les réponses choisies. Ce qui confirme que ces facteurs jouent un rôle important sur le taux d'adsorption du JB et du BM. L'analyse de ces courbes montre dans le cas du jaune brillant, que l'allongement de l'intervalle du temps de contact est privilégié pour augmenter le taux d'adsorption de ce dernier.

Cette étude ouvre certains nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels, qui porte sur la nécessité de :

- Modifier le phosphate naturel pour améliorer ses propriétés ;
- Etudier la régénération de cet adsorbant chargé en polluants ;
- Tester d'autres colorants synthétiques
- Etendre la matrice étudiée par l'ajout d'autres paramètres jugés intéressants à avoir la vitesse d'agitation, la température...ect ;

Annexe A

La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène



Quelques propriétés physiques et chimiques du bleu de méthylène

Colorants	Bleu de méthylène
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Masse molaire (g/mole)	319,85
Solubilité dans l'eau	Soluble
familles	Colorant cationique
ph	Ph 5.9
odeur	Inodore

Annexe B

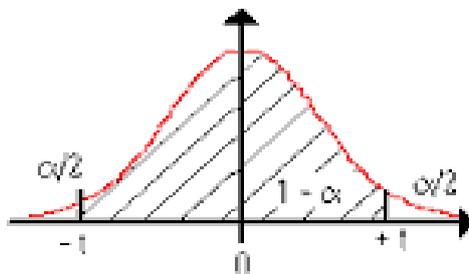
Table de la loi de Student

X étant une variable aléatoire de loi $St(n)$ et α un réel de $[0,1]$, la table donne la valeur

$$t_{n,\alpha} = F_{St(n)}^{-1}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ telle que } P(|X| > t_{n,\alpha}) = \alpha.$$

En R, la commande correspondante est `qt(1-alpha/2,n)`.

$$t_{+\infty,\alpha} = u_{\alpha}$$



Unilateral (α) Bilateral (n)	0,01 0,20	0,05 0,10	0,025 0,05	0,01 0,02	0,005 0,01
□					
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

Annexe C

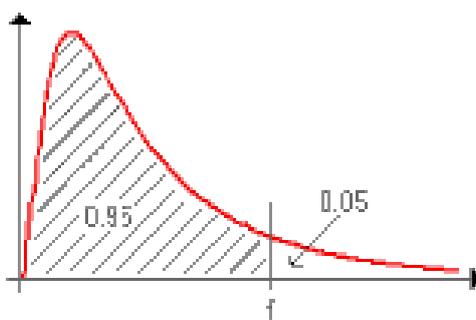
Table de la loi de Fisher-Snedecor

X étant une variable aléatoire de loi $F(v_1, v_2)$, les tables donnent les valeurs

$$f_{v_1, v_2, \alpha} = F_{F(v_1, v_2)}^{-1}(1 - \alpha) \text{ telles que } p(X > f_{v_1, v_2, \alpha}) = \alpha \text{ pour } \alpha = 5\% \text{ et } \alpha = 1\%.$$

En R, la commande correspondante est `qf(1-alpha, nu1, nu2)`.

$$f_{v_1, v_2, \alpha} = \frac{1}{f_{v_1, v_2, 1-\alpha}}$$



$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Résumé

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche de génie de l'environnement de l'université A.Mira de BEJAIA. Dans cette étude nous sommes intéressés à l'élimination des colorants cationiques (le jaune brillant et le bleu de méthylène) par adsorption sur le phosphate naturel de Djebel El Onk Tébessa. Dans un premier temps, nous avons préparé un adsorbant à partir du phosphate naturel, puis nous l'avons caractérisé par différentes techniques à savoir L'IR, la TG, et la DRX. Les résultats obtenus ont montré que le phosphate naturel est composé principalement de l'hydroxyapatite et la fluoroapatite carbonatées.

Dans un second temps, l'influence de certains paramètres opératoires sur le phénomène d'adsorption ainsi que l'application des modèles mathématiques décrivant les isothermes et la cinétique de ce phénomène ont été étudiées. Les résultats obtenus ont permis de constater que le procédé d'adsorption du jaune brillant sur le phosphate naturel est bien décrit par les deux modèles Freundlich et Langmuir et la cinétique du second ordre.

Enfin en troisième partie, nous avons modélisé l'adsorption d'un mélange de deux colorants cationiques sur le phosphate naturel par un plan composite.

Mots clés : Adsorption, colorants, phosphate naturel, pollution.

Abstract

This work was carried out at the environmental engineering research laboratory of the A.Mira University of BEJAIA. In this study we are interested in the elimination of cationic dyes (brilliant yellow and methylene blue) by adsorption on the natural phosphate of Djebel El Onk Tébessa. Initially, we prepared an adsorbent from the natural phosphate, then we characterized it by different techniques namely IR, TG, and DRX. The results obtained showed that natural phosphate is composed mainly of carbonated hydroxyapatite and fluoroapatite.

In a second step, the influence of certain operating parameters on the adsorption phenomenon as well as the application of mathematical models describing the isotherms and the kinetics of this phenomenon were studied. The results obtained showed that the adsorption process of brilliant yellow on natural phosphate is well described by the two Freundlich and Langmuir models and second-order kinetics.

Finally in the third part, we modeled the adsorption of a mixture of two cationic dyes on natural phosphate by a composite plane.

Key words : Adsorption, dyes, natural phosphate, pollution.