

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



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

Mémoire de Master

Présenté par :

DERMEL Souad

MEDJEDOUB Dihia

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

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème :

Adsorption du colorant rouge sandocryl par les
déchets de phosphates Algériens beige et noir

Soutenu le : 21 / 06 / 2014

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BEZZI	A. Nacer	chimie	Président
BOUROUNA	Mustafa	chimie	Examineur
HAMOUDI	Souaad	chimie	Examinatrice
BENKHODJA. GRABA	Zahra	chimie	Encadreur

2013-2014

A nos parents, qui nous ont toujours soutenues

A nos sœurs et frères ainsi que leurs familles

A tous ceux et celles qui nous sont chers



Dihia et Souad

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	6
Figure 2 : Forme de chaque type d'isotherme d'adsorption selon Giles.....	9
Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C.....	10
Figure 4 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques dans un cours d'eau.....	26
Figure 5 : Schéma représentant le principe de la diffraction.....	33
Figure 6 : Principe de l'interféromètre de Michelson.....	34
Figure 7 : formule développée du rouge sandocryl.....	36
Figure 8 : Spectre visible du rouge sandocryl.....	38
Figure 9 : Courbes d'étalonnage du rouge sandocryl à différents pH.....	38
Figure 10 : Schéma du dispositif expérimental.....	40
Figure 11.a : Diffractogrammes des rayons X des différents phosphates noirs.....	41
Figure 11.b : Diffractogrammes des rayons X des différents phosphates beige.....	41
Figure 12 : Spectres infrarouge des différents phosphates.....	43
Figure 13 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour le phosphate beige.....	45
Figure 14 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour le phosphate noir.....	46
Figure 15 : Courbes BET obtenues à partir de la courbe d'adsorption d'azote.....	47
Figure 16 : Influence du temps de contact pour la FFB	49
Figure 17 : Influence du temps de contact pour la FGB	49
Figure 18 : Influence du temps de contact pour la FF.....	50
Figure 19 : Influence du temps de contact pour la FGN.....	50
Figure 20 : Influence de la concentration initiale en colorant sur la quantité fixée à l'équilibre.....	51
Figure 21 : Evolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction de la granulométrie des phosphates beige et noir	52
Figure 22 : Evolution du taux de décoloration en fonction de la concentration en suspension de phosphate	53
Figure 23 : Evolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction du pH	54
Figure 24 : Evolution du taux de décoloration en fonction de la vitesse d'agitation.....	56
Figure 25 : Evolution du taux de décoloration en fonction de la température	57
Figure 26 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (FFB)	58

Figure 27 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (FGB).....	58
Figure 28 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (FFN)	59
Figure 29 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ (FGN)	59
Figure 30 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FFB).....	61
Figure 31 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FGB).....	61
Figure 32 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FFN).....	62
Figure 33 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FGN).....	62
Figure 34 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FFB).....	64
Figure 35 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FGB).....	64
Figure 36 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FFN).....	65
Figure 37 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FGN)	65
Figure 38 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FFB).....	67
Figure 39 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FGB).....	67
Figure 40 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FFN).....	68
Figure 41 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FGN).....	68
Figure 42 : Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du RS sur FFB avec les points expérimentaux.....	70
Figure 43 : Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du RS sur FGB avec les points expérimentaux.....	70
Figure 44 : Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du RS sur FFN avec les points expérimentaux.....	71

Figure 45 : Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du RS sur FGN avec les points expérimentaux.....	71
Figure 46 : Représentation du modèle cinétique de premier ordre (FFB).....	72
Figure 47 : Représentation du modèle cinétique de premier ordre (FGB).....	72
Figure 48 : Représentation du modèle cinétique de premier ordre (FFN)	73
Figure 49 : Représentation du modèle cinétique de premier ordre (FGN).....	73
Figure 50 : Représentation du modèle cinétique de second ordre (FFB).....	75
Figure 51 : Représentation du modèle cinétique de second ordre (FGB).....	75
Figure 52 : Représentation du modèle cinétique de second ordre (FFN)	76
Figure 53 : Représentation du modèle cinétique de second ordre (FGN).....	76
Figure 54 : Représentation du modèle cinétique de 'diffusion intraparticulaire' (FFB)	78
Figure 55 : Représentation du modèle cinétique de 'diffusion intraparticulaire' (FGB).....	78
Figure 56 : Représentation du modèle cinétique de 'diffusion intraparticulaire'(FFN).....	79
Figure 57 : Représentation du modèle cinétique de 'diffusion intraparticulaire' (FGN).....	79
Figure 58 : Isotherme d'adsorption du colorant sur (FFB)	81
Figure 59 : Isotherme d'adsorption du colorant sur (FGB)	81
Figure 60 : Isotherme d'adsorption du colorant sur (FFN)	82
Figure 61 : Isotherme d'adsorption du colorant sur (FGN)	82

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.....	5
Tableau 2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	24
Tableau 3 : Classification des colorants.....	25
Tableau 4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres textiles.....	28
Tableau 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.....	29
Tableau 6 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphates beige et noir....	32
Tableau 7 : Caractéristiques du colorant rouge sandocryl.....	36
Tableau 8 : Composition minéralogique des différents types de phosphates étudiés.....	42
Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR des échantillons étudiés.....	44
Tableau 10 : Volume poreux total et surface spécifique.....	48
Tableau 11 : Valeurs des Paramètres thermodynamiques.....	60
Tableau 12 : Valeurs des paramètres de Langmuir pour les différents adsorbants.....	63
Tableau 13 : Valeurs des paramètres de Freundlich pour les différents adsorbants.....	66
Tableau 14 : Valeurs des paramètres de Temkin pour les différents adsorbants	69
Tableau 15 : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de premier ordre.....	74
Tableau 16 : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de second ordre.....	77
Tableau 17 : Les valeurs des constantes du modèle de diffusion intraparticulaire.....	80

Liste des abréviations

Symboles latins

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

Symboles grecs

- ΔH° Variation d'enthalpie standard (J. mol⁻¹).
- ΔG° Variation de l'enthalpie libre standard (J. mol⁻¹).
- ΔS° Variation d'entropie standard (J. mol⁻¹.K⁻¹).
- ε Coefficient d'absorption (L/mol.cm).
- θ Angle d'incidence des rayons X.
- λ_{\max} Longueur d'onde maximale (nm).
- ω Vitesse d'agitation (tr/min).

Sigles

- BET Brunauer, Emmet et Teller.
- DBO Demande Biologique en Oxygène.
- DCO Demande Chimique en Oxygène.
- DRX Diffraction des Rayons X.
- FFB Fraction Fine Beige.
- FFBA Fraction Fine Beige Activée.
- FFBC Fraction Fine Beige Carbonisée.
- FFN Fraction Fine Noir.
- FGB Fraction Grossière Beige.
- FGN Fraction Grossière Noir.
- FIFB Fraction Intermédiaire Fine Beige.
- FIFN Fraction Intermédiaire Fine Noir.
- FIGB Fraction Intermédiaire Grossière Beige.
- FIGN Fraction Intermédiaire Grossière Noir.
- IRTF Infrarouge à Transformée de Fourier.
- IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry.
- PBB Phosphate Brut Beige.
- PBN Phosphate Brut Noir.
- pH Potentiel Hydrogène.
- RMSE Root Mean Square Error.
- RS Rouge Sandocryl.
- SD Standard deviation.

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction.....1

Synthèse bibliographique

I. Théorie de l'adsorption

I.1. Définition.....3

I.2. Types d'adsorption.....3

I.2.1. Adsorption physique.....3

I.2.2. Adsorption chimique.....4

I.3. Mécanisme de l'adsorption.....6

I.4. Facteurs influents sur l'adsorption.....6

I.5. Isothermes d'équilibre d'adsorption.....7

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....8

I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....11

I.7. Cinétique d'adsorption.....14

I.7.1. Modèles basés sur la réaction.....14

I.7.2. Modèles basés sur la diffusion.....16

I.8. Étude thermodynamique.....17

II. Généralités sur les phosphates

II.1. Origine et formation.....19

II.1.1. Origine ignée.....19

II.1.2. Origine sédimentaire.....19

II.2. Répartition géographique.....19

II.3. Les principales caractéristiques des phosphates naturels.....19

II.4. Les apatites et leur structure.....20

II.5. Les minéraux de gangue.....21

II.6. Domaines d'utilisation des phosphates.....21

II.7. Les phosphates algériens.....22

II.7.1. Situation géographique du secteur minier de Djebel Onk.....22

II.8. Phosphates beige et noir.....23

II.8.1. Phosphate beige.....	23
II.8.2. Phosphate noir.....	23
III. Les colorants	
III.1. Historique.....	24
III.2. Définition.....	24
III.3. Utilisations et applications des colorants.....	25
III.4. Classification des colorants.....	25
III.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	26
III.5.1. Bioaccumulation.....	26
III.5.2. Aspect toxicologique.....	27
III.6. Procédés d'élimination des colorants.....	28

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes expérimentales

I.1. Introduction.....	30
I.2. Matériel et Réactifs.....	30
I.2.1. Matériel utilisé.....	30
I.2.2. Produits chimiques.....	31
I.3. Les adsorbants.....	31
I.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques.....	31
I.3.2. Méthodes de caractérisation.....	32
I.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	32
I.3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
I.3.2.3. Mesures texturales (Méthode B.E.T).....	34
I.3.2.3.1. Technique expérimentale.....	35
I.4. Adsorbat.....	36
I.4.1. Méthodes de caractérisation UV Visible.....	36
I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption du rouge sandocryl (RS).....	39
I.5.1. Paramètres étudiés.....	39
I.5.2. Protocole expérimental.....	39
I.6. Calcul de la quantité (q_t) de colorant adsorbée à l'instant t et de la quantité (q_e) adsorbée à l'équilibre.....	40
I.7. Détermination du taux de colorant éliminé (% élim).....	40

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Caractérisation physico-chimique des différents adsorbants.....	41
II.1.1. Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX).....	41
II.1.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	43
II.1.3. Mesures texturales.....	44
II.1.3.1. Isothermes d'adsorption d'azote.....	45
II.1.3.2. Détermination de la surface spécifique.....	47
II.1.4.3. Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique.....	48
II.2. Résultats et discussions des tests d'adsorption.....	48
II.2.1. Influence du temps de contact.....	49
II.2.2. Influence de la concentration initiale en colorant (mg/L)	52
II.2.3. Influence de la granulométrie et du type de phosphate sur la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre.....	52
II.2.4. Influence de la concentration en phosphate (R (g/L)).....	53
II.2.5. Influence du pH.....	54
II.2.6. Influence de la vitesse d'agitation.....	55
II.2.7. Influence de la température.....	57
II.2.7.1. Etude thermodynamique.....	57
II.2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	61
II.2.8.1. Modèle de Langmuir.....	61
II.2.8.2. Modèle de Freundlich.....	64
II.2.8.3. Modèle de Temkin.....	67
II.2.8.4. Comparaison des trois modèles.....	70
II.2.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	72
II.2.9.1. Modèle cinétique de premier ordre.....	72
II.2.9.2. Modèle cinétique de second ordre.....	75
II.2.9.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	78
II.2.10. Isotherme d'adsorption.....	81
II.2.10.1. Type d'isotherme.....	81
Conclusion.....	84

Références bibliographiques

Annexes

INTRODUCTION

La pollution de l'eau est sans doute aussi ancienne que la sédentarisation de l'humanité. Or, le volume d'eau qui couvre la surface de la planète reste constant via son cycle naturel d'évaporation, condensation et précipitation. La qualité de la partie utilisable par l'homme qui ne dépasse pas 0,1% de la totalité d'eau ne cesse de se dégrader et parfois même d'une manière irréversible.

La croissance démographique conjuguée avec le développement économique et industriel font en sorte que la demande en eau ne cesse d'augmenter et donc sa pollution.

Le secteur industriel est un facteur majeur affectant la qualité de l'eau, notamment l'industrie textile. Les colorants, présents dans les rejets de cette dernière représentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité due à leur structure moléculaire aromatique [1].

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre la surface d'un solide et les molécules du milieu environnant. Ce phénomène est utilisé pour retenir les molécules indésirables existantes dans un fluide ou encore pour récupérer les éléments précieux tels que l'or soluble dans un liquide [2]. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [3].

Généralement, l'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée, à cause de sa capacité élevée d'adsorption et sa grande surface spécifique [4,5].

Toutefois, ce procédé 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 abondants plus respectueux de l'environnement tels que les argiles [6], la zéolithe [7], les grignons d'olive [8], le son de blé [9], la sciure de bois [10] et les phosphates [11-13].

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

Introduction

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile basique qui est le rouge sandocryl, par les déchets de phosphates naturels beige et noir issus de la région de djebel Onk (Tébessa, Algérie).

L'objectif de notre travail vise à valoriser ce matériau local à faible concentration en éléments utiles pour le traitement des effluents aqueux chargés en colorant.

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

- Le type, la granulométrie et la masse de phosphate ;
- La concentration des solutions de colorant et le temps de contact entre l'adsorbant (phosphate) et l'adsorbat (le rouge sandocryl) ;
- Température et pH du milieu réactionnel.

Pour cette étude, nous adopterons le plan suivant :

Partie théorique : on y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre traite de la théorie de l'adsorption.
- Nous donnons dans le deuxième chapitre, l'origine, les principales caractéristiques et les domaines d'utilisation des phosphates ainsi qu'un aperçu sur les phosphates naturels algériens (noir et beige de Djebel-Onk).
- Le troisième est consacré aux généralités sur les colorants.

Partie expérimentale : Elle comporte deux chapitres :

➤ Dans le premier sont présentés le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et produits utilisés ainsi que le protocole expérimental utilisé.

➤ Dans le chapitre II, on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :

- La caractérisation des phosphates naturels de Djebel-Onk :
 - ✓ La diffraction aux rayons X (DRX) ;
 - ✓ La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ;
 - ✓ Mesure texturale (méthode BET).
- L'adsorption d'un colorant (le rouge sandocryl) par des phosphates beige et noir de différentes granulométries.

En conclusion, nous mettrons en évidence l'ensemble des résultats essentiels obtenus au cours de cette étude et les perspectives pour le futur.

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Théorie de l'adsorption

I.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles. 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 [14].

Ainsi, l'adsorption est utilisée pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et une surface solide. C'est la rétention à la surface de l'adsorbant (solide), de molécules ou ions présents dans la phase aqueuse ou gazeuse. Elle peut se produire sur la matière organique (charbon actif), les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer ainsi que sur la silice [15].

Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et de la concentration [16].

I.2. Types d'adsorption

Selon les énergies mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués ; l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.2.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interactions physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat. Ce type d'adsorption est fondée sur l'attraction mutuelle des molécules d'adsorbât et de l'adsorbant sous l'action des forces de Van Der Waals, lesquelles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive [17,18].

I.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de type ionique entre les cations (ou anions) de l'adsorbat et les charges négatives (ou positives) de la surface du matériau adsorbant. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide.

Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergie supérieure à 50 KJ. mol^{-1}) [15].

Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique.

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant /adsorbât (forces ioniques)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouches)
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	> 50 kJ/mol	< 50 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande

I. 3. Mécanisme de l'adsorption

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

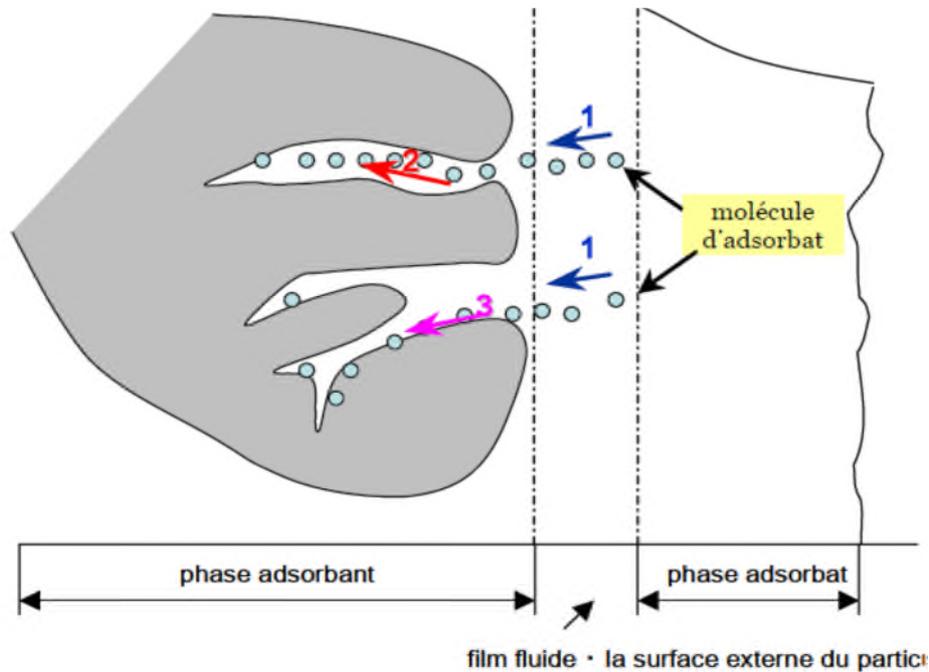


Figure 1 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain :

1-Diffusion externe; 2-Diffusion interne (dans les pores); 3-Diffusion de surface.

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

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.

- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;

- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores [15].

I.4. Facteurs influents sur l'adsorption

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption [19-21], parmi lesquels on distingue les facteurs liés à :

I.4.1. La nature de l'adsorbant

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

I.4.2. la nature de l'adsorbat

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

I.4.3. les conditions opératoires

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

I.5. Isothermes d'équilibre d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de soluté en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non.

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les classifications des isothermes les plus connues sont :

I.5.1.1. Classification de Giles

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al [22] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées.

I.5.1.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [23].

Le modèle de Langmuir indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [24]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [25].

I.5.1.1.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [23].

I.5.1.1.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [23].

I.5.1.1.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [23]. La forme de chaque type d'isothermes est illustrée sur la figure 2.

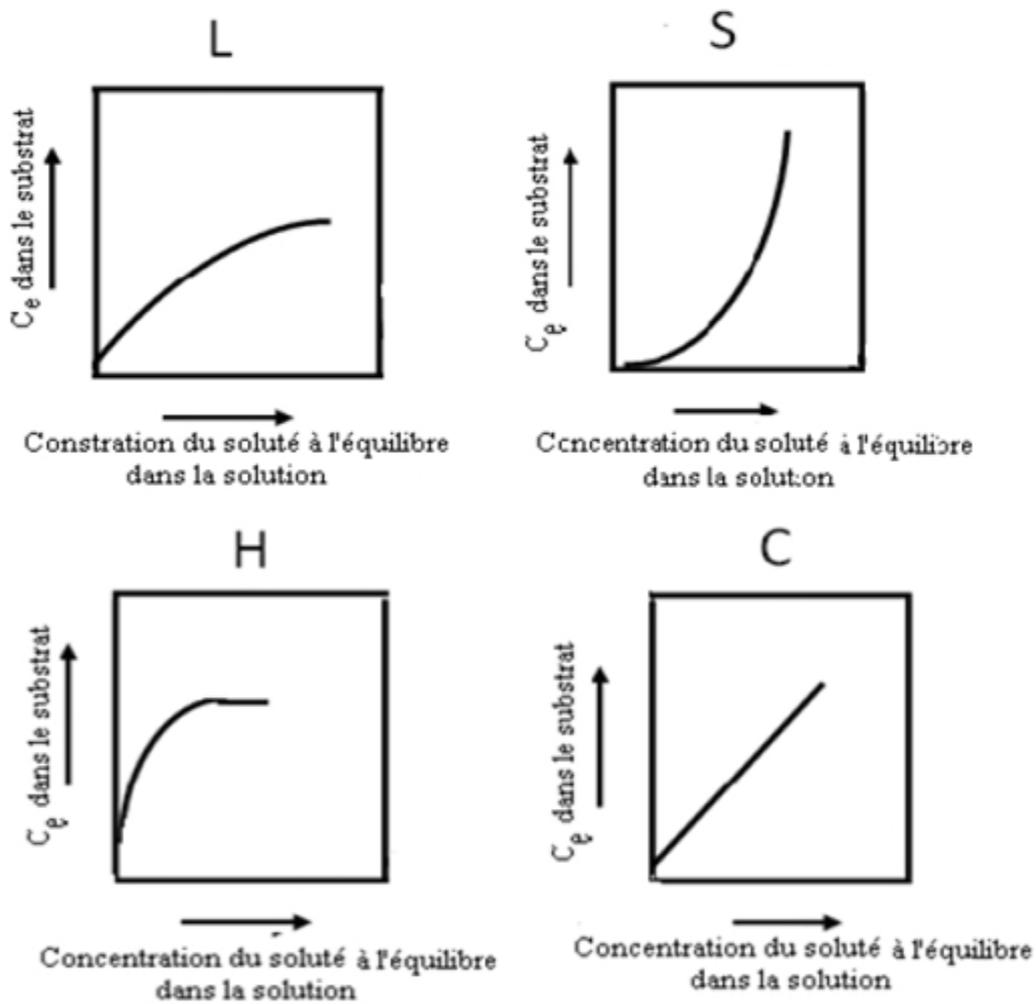


Figure 2 : Forme de chaque type d'isotherme d'adsorption selon Giles

I.5.1.2. Classification de l'I.U.P.A.C

Selon la classification de l'I.U.P.A.C, les isothermes d'adsorption –désorption peuvent être regroupées suivant six classes (figure 3).

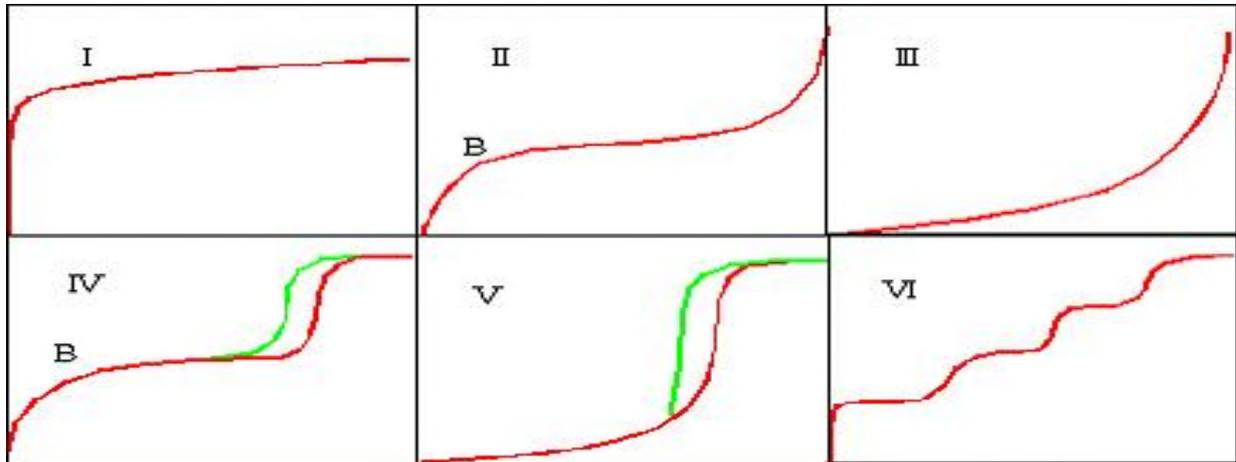


Figure 3 : Différents types d'isothermes d'adsorption des gaz selon l'I.U.P.A.C [26].

- L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches.
- Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide.
- Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.
- L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV est associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre molécules d'adsorbat, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- Les isothermes d'équilibre d'adsorption de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant.
- L'isotherme de type VI est associée à une adsorption couche par couche sur une surface hautement uniforme [26].

I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés, ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phases aqueuse dans la majorité des cas.

I.6.1. Le modèle de Langmuir

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

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

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : la fixation du soluté sur le solide et la désorption du soluté adsorbé qui quitte la surface de l'adsorbant.

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

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

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

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

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

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

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (2)$$

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

$$q_e = q_m \quad (3)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L [27].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \frac{1}{C_e} \quad (4)$$

On multiplie l'équation (4) par (C_e) on obtient l'équation (5)

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

I.6.2. Le modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption du soluté sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées.

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

L'équation de Freundlich est :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Où :

K_F : Constante de Freundlich qui donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente.

L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire comme suit [27] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$, qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [28] :

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

Si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est bonne (facile) ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté [29].

I.6.3. Autre modèle

I.6.3.1. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbant. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [30] :

$$q_e = (RT/b_t)\text{Ln}(K_T \cdot C_e) \quad (8)$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B_T \text{Ln}K_T + B_T \text{Ln}C_e \quad (9)$$

Avec :

$B_T = RT/b_t$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption ;

K_T (L.g⁻¹): la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison.

I.7. Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types, ceux basés sur la réaction et ceux fondés sur la diffusion [31].

I.7.1. Modèles basés sur la réaction

I.7.1.1. Cinétique de premier ordre

L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. Supposons que la résistance au transfert de matière externe (couche limite) et la résistance au transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) est faible, donc le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption. Supposons maintenant que la molécule d'adsorbat, après avoir traversé le film, rencontre un site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de premier ordre (l'équation différentielle de Lagergren 1898) est alors [32] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Où :

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t . K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min⁻¹).

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

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (11)$$

Où :

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

C₀ : Concentration initiale de la solution (mg/L) ;

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

L'intégration de l'équation (10) entre 0 et t, conduit à l'équation 12 suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (12)$$

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

I.7.1.2. Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de second ordre et son équation différentielle s'écrit [33] :

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

Où :

K_2 Est la constante de vitesse de second ordre ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

L'intégration de l'équation (13) entre 0 et t conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (14)$$

Ou encore :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

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

I.7.2. Modèles basés sur la diffusion

I.7.2.1. Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [29] :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (16)$$

Avec:

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

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

I.7.2.2. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [34] :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (17)$$

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

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

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

I.8. Etude thermodynamique

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

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante [35] :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (18)$$

Avec :

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

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (19)$$

C_e : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/L).

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (20)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par l'équation (21) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (21)$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie ;

ΔS : Variation de l'entropie.

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (22)$$

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

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \text{Ln}K_d \quad (23)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (24)$$

Alors :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (25)$$

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

La droite obtenue en portant $\text{Ln} K_d$ fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS° qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH° du processus nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [36]. Tandis que la valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.

II. Les phosphates

II.1. Origine et formation

Les gisements de phosphate se répartissent en deux grands groupes, suivant leur origine géologique, ignée ou sédimentaire.

II.1.1. Origine ignée

Il s'agit de roches qui contiennent jusqu'à 37% de phosphore exprimé en P_2O_5 . On les rencontre dans des terrains très anciens où elles peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Ces gisements résultent de l'intrusion de magma dans des roches cristallines qui ont donné naissance à des veines ou filons. Le phosphore y est lié au calcium et au fluor dans une construction moléculaire appelée fluorapatite, de formule : $Ca_5(PO_4)_3F$ cristallisant dans le système hexagonal [37,38].

II.1.2. Origine sédimentaire

La formation de ces gisements résulte de la précipitation de phosphate au fond des mers peu profondes. Cette catégorie de phosphate fournit plus de 85% de la production mondiale. Elle est très répandue et se rencontre dans des étages géologiques très variés, mais, tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables, leur situation géographique, richesse en phosphate tricalcique, leur dimension, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand limitent l'exploitation actuelle des phosphates sédimentaires à un nombre restreint de gisements [39].

II.2. Répartition géographique

Les phosphates naturels se classent parmi les minéraux les plus indispensables à notre civilisation, ils sont devenus la source d'un élément d'une importance considérable [39].

Les pays les plus producteurs de phosphate dans le monde sont le Maroc, les Etats-Unis d'Amérique, la Russie et la Chine. Ils représentent plus de 80 % de la production mondiale.

II.3. Les principales caractéristiques des phosphates naturels

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate PO_4^{3-} . Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le terme général de phosphates naturels, recouvre un ensemble de minéraux complexes d'origine diverse [39,40].

Les phosphates ne sont, en général, présents qu'à l'état de traces dans les sédiments (0,1%), toutefois certains dépôts, les phosphorites, présentent des concentrations élevées (>37% en P_2O_5). Elles sont essentiellement constituées d'une famille de minéraux, les apatites $Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$, constituant minéral des os des vertébrés. La collophane correspond à une forme mal cristallisée d'apatite [41,42].

Les roches phosphatées sont essentiellement constituées de phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ minéral très légèrement soluble dans les eaux chargées de gaz carbonique. Les phosphates proviennent à l'origine des minéraux phosphatés des roches éruptives et métamorphiques dont le plus commun est l'apatite. Par dissolution, l'apatite libère des phosphates et ces derniers sont entraînés par les eaux courantes jusqu'à la mer. Les phosphates mis en solution sont utilisés par les organismes végétaux et animaux. Les os des vertébrés en contiennent jusqu'à 60%, les dents jusqu'à 90%. Les invertébrés contiennent aussi une quantité de phosphate [43,44].

Un lien a été établi entre la minéralogie des constituants phosphatés des roches et les minerais sédimentaires qu'ils contiennent. En se basant sur la composition minéralogique, les roches phosphatées sont classés en trois familles:

- Les phosphates de calcium comme minéraux apatitiques ;
- Les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ;
- Les phosphates de fer et d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrendite [39].

D'autres minéraux secondaires de certains gisements de phosphate sont également signalés dans les dépôts sédimentaires tels que les phosphates des terres rares et d'uranium. Cependant, les minéraux les plus répandus sont les apatites [39].

II.4. Les apatites et leur structure

Les apatites appartiennent au système hexagonal et sont caractérisées par la formule générale : $M_5(XO_4)_3Y$, avec **M** : cation divalent (alcalino-terreux), **XO₄** et **Y** : sont respectivement des anions plurivalent et monovalent. Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions [30,31].

L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxylapatite et la chlorapatite. Toutefois, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ions F^- supplémentaires contribue à préserver la neutralité électrique du cristal. D'autre part, une substitution fréquente dans les apatites concerne également les

ions Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} . Cette substitution a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} [32].

Le réseau des apatites permet encore de nombreuses autres substitutions, généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le calcium est substitué par Mn, Sr, Mg, les terres rares, Na, K, H_2O , H_3O^+ , Cu, Sn, Pb, U, etc. L'ion PO_4^{3-} peut aussi être substituable par SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$, AsO_4^{3-} et CrO_4^{2-} . Les ions SO_4^{2-} présentent vis-à-vis de PO_4^{3-} des possibilités de substitution comparables à celles de CO_3^{2-} pour certains [33] ou nettement inférieures pour d'autres [45].

II.5. Les minéraux de gangue

Les minéraux des gangues associés aux éléments phosphatés dans les roches phosphatées sont très nombreux. Il s'agit principalement :

- Des minerais sédimentaires, généralement représentés par du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulгите, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, du sel, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, etc....
- Des minerais provenant des roches ignées et alcalines, représentés par de la néphéline, du quartz et par les minéraux des pegmatites, des pyroxénites, des carbonatites, des ijolites, etc.... [46,47].

II.6. Domaines d'utilisation des phosphates

Actuellement, environ 90 % de la production mondiale de ce minerai est utilisée par l'industrie pour fabriquer des engrais phosphatés, le reste étant employé dans la fabrication d'aliments de bétail, de détergents et de produits chimiques [48].

- Dans la fabrication des engrais, il apporte ses qualités fertilisantes ; la roche phosphatée naturelle d'une teneur moyenne de 30% en P_2O_5 , constitue généralement la matière première pour la fabrication d'engrais phosphorés. Celle-ci doit tout d'abord subir un traitement à l'acide pour solubiliser le minéral de phosphore présent [49].

- Dans l'alimentation il est employé pour les propriétés spécifiques du P_2O_5 dans le métabolisme.

- Dans la fabrication de l'acide phosphorique qui est la source de base d'importants composés industriels (ciment dentaire, détergents,...etc.) [50].

- En chimie, le phosphate est utilisé comme catalyseur. C'est une nouvelle famille de catalyseurs phosphatés qui a été développée telles que la fluorapatite et l'hydroxylapatite, cette dernière a une forte stabilité et affinité pour les composés organiques [49,51].

- Les phosphates de calcium se sont imposés depuis plusieurs années dans le domaine des biomatériaux à usage orthopédique et pour la fabrication des verres optiques [52,53].

- Dans le domaine de la construction : En construction routière, où l'utilisation du phosphogypse a été envisagée seul en terrassement comme remblai routier, ou en assises de chaussées. Dans quelques pays cette utilisation a donné des résultats satisfaisants [54,55].

-Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [12] et des colorants [57-59].

II.7. Les phosphates algériens

L'Algérie recèle d'importantes réserves en phosphates. Les principales concentrations phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les Monts du Hodna au Nord, et les Monts des Nememchas-Tébessa au Sud-est Algérien [60]. D'étendue modeste, l'ensemble phosphaté du Hodna regroupe les gisements de Mzaita, Bordj-Redir et Maadid. Ces gisements présentent d'importantes variations de teneurs (12 à 23% en P_2O_5) et les réserves ne dépassant guère 10 millions de tonnes à Mzaita où le phosphate est particulièrement riche en silice (25 % SiO_2 en moyenne) [60].

II.7.1. Situation géographique du secteur minier 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 Tébéssa et à 20 km de la frontière algéro - tunisienne. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de longueur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts des Nememcha qui prolongent vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel Onk sont d'environ 635 m [60-63].

II.8. Phosphates beige et noir

L'Algérie avec les gisements de Djebel Onk, dispose de réserves importantes en phosphates. L'horizon productif est constitué par des phosphates de couleur claire (brun-beige) ou par des phosphates sombres (gris-noir) [64]. Ces teintes sombres et l'existence de composés organiques, attestent que la couche phosphatée n'a pas subi d'altérations météoriques importantes et qu'elle a été protégée des phénomènes d'oxydation. Cependant, la présence de cette matière organique dans le phosphate noir influe considérablement sur les rendements en phosphate, en raison de la formation de mousses en quantités importantes [65].

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites (grains inférieurs à 2 mm), plus rarement à celle des rudites (proportion des grains supérieure à 2 mm). Ces deux types de faciès peuvent être qualifiés respectivement de biophospharénites et de biophospharénorudites [66].

II.8.1. Phosphate beige

Les études minéralogiques sur le phosphate beige ont montré que trois composés principaux constituent ce minerai : des particules de phosphate apatitique (82%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo-siliceuse (5 à 6%) [66].

II.8.2. Phosphate noir

Contrairement au phosphate clair beige, le phosphate noir présente une couleur assez foncée qui est due à la présence de la matière organique. Ce minerai contient nettement moins de grains phosphatés que le minerai beige [64].

Les analyses chimiques et minéralogiques, effectuées sur les deux types de phosphate ont montré que :

- Le minerai sombre se caractérise par une granulométrie très fine, avec une meilleure libération des grains de phosphate de 100 à 200 μm . Il est généralement plus riche en P_2O_5 (26 à 27% soit 58,8 à 59,0% TPL), dolomitique (1 à 3 % MgO) et moins carbonaté ($\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,71$).

III. Les colorants

III.1. Historique

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858. Aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » et par l' «American Association of textile chemists and colorists» noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [67].

III.2. Définition

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible de 380 à 750 nm, en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Le tableau 3 représente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [67].

Tableau 2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino - NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br ⁻)
Azoxy (-N=N ou -N - N-)	Chloro (Cl ⁻)
↓ \ /	
O O	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [68]:

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes.

III.3. Utilisations et applications des colorants [69]

- Dans l'industrie :
 - Textile : de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire) ;
 - Des matières plastiques (pigments);
 - Du bâtiment : peintures (pigments);
 - Pharmaceutique (colorants) ;
 - Des cosmétiques;
 - Agroalimentaire (colorants alimentaires);
 - De l'imprimerie (encre, papier).

III.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une tinctoriale. La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [70].

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome. Le tableau 4 regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau 3 : Classification des colorants

Classification chimique	Classification tinctoriale
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants indigoïdes	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants xanthène	Les colorants de cuve
Les phtalocynines	Les colorants directs
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants à mordants
	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

III.5. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1\text{mg.L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels [71]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent, présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

III.5.1. Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure 4).

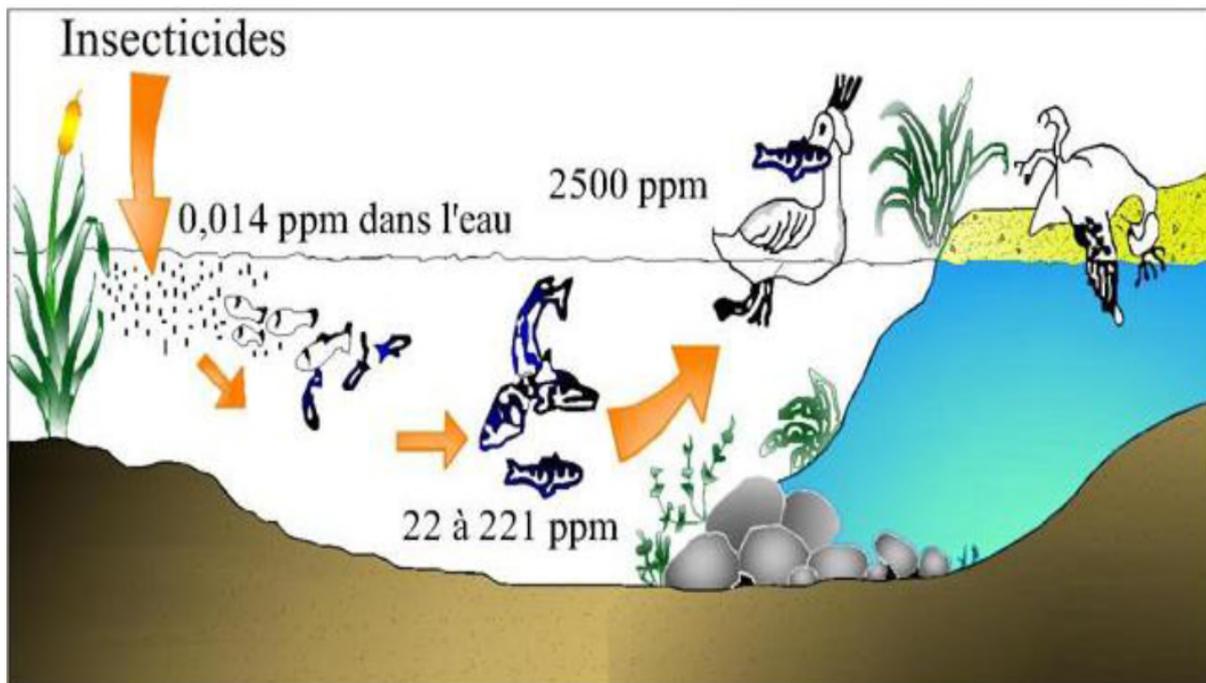


Figure 4: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [72].

III.5.2. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques et nocifs pour l'homme et les animaux.

III.5.2.1. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [73]. En effet, des chercheurs ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques et anthraquinoniques.

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [74]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [75].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le purit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme [76].

Les colorants métallifères peuvent causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [77].

III.5.2.2. Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés y vivant [78].

- La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [79].
- Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions telles que : l'augmentation de la DBO₅ et de la DCO, diminuant la capacité de réaération des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [80].

III.5.2.3. Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante pour l'homme. Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'association des colorants indique qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/L. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [81].

III.6. Procédés d'élimination des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants sur les fibres textiles (voir tableau 4).

Tableau 4: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres textiles [82].

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

Les techniques de dépollution des eaux usées chargées de colorants sont brièvement discutées dans le tableau qui suit [83-87].

Tableau 5 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.

Technologie	Exemples	avantages	inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun ; Chaux ; FeCl ₃ ; Polyélectrolyse.	Équipement simple ; Décoloration relativement facile ; Réduction significative de la DCO ;	Formation de boues ; Adjonction de produits chimiques nécessaire ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisable ; Réduction spécifique de la couleur.
Filtration sur membranes	Osmose inverse ; Nanofiltration ; Microfiltration ; Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grand volume traité.	Investissement important ; Sélectif ; Pré et post traitement nécessaire.
Adsorption	Carbone activé ; Silice.	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	Investissement et coût de fonctionnement élevé ; Lent et limité en volume ; Formation de boues.
Oxydation chimique	Ozone ; Réactif de Fenton ; Chloration.	Traitement de gros volumes ; Diminution nette de la décoloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissement et coût de fonctionnement très élevé ; Efficacité limitée pour certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus ; Coût élevé ; Formation de coproduits de chloration.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter le matériel utilisé dans le cadre de notre étude sans omettre, d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants, les méthodes d'analyse ainsi que le protocole expérimental qui s'en suit pour une bonne quantification des résultats.

I.2. Matériel et Réactifs

I.2.1. Matériel utilisé

➤ **Tamiseuse** : L'opération de tamisage a été réalisée par une tamiseuse de marque FRITSCH, équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions.

➤ **Échantillonneur** : L'échantillonnage des phosphates a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur de marque RETSCH PT 100.

➤ **pH-mètre** : Le Ph et la température des solutions aqueuses de colorant ont été contrôlé avec un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH et d'une sonde en acier pour la lecture de la température.

Le pH des solutions aqueuses de colorant ont été ajustées par ajout de chlorure d'hydrogène (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentrations égales 0,5N.

➤ **Balance** : Toutes les pesées ont été faites sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à $\pm 0,0001$ g.

➤ **Plaque chauffante** : La température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.

➤ **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution de colorant, phosphate) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 tr/min pendant 4 min.

➤ **Conductimètre** : La conductivité de l'eau a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB.

➤ **Spectrophotomètre** : Les absorbances des solutions de colorant ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible mono-faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou la transmittance T.

I.2.2. Produits chimiques

➤ **Acide chlorhydrique** (HCl) : Sa pureté est de 35 à 37 % et de masse molaire égale à 36,5 g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).

➤ **Hydroxyde de sodium** (NaOH) : Sa pureté égale à 98 %, de masse molaire égale à 40g/mol et de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).

I.3. Les adsorbants

Les adsorbants utilisés dans notre étude sont les phosphates naturels beige et noir de différentes fractions granulométriques qui provient de la région de Kef Sennoun, situé à 2 km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1 km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi Djema Ouest du gisement de Djebel Onk (Algérie).

I.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques

Les phosphates bruts ont subi l'échantillonnage afin d'obtenir, autant que possible, des fractions représentatives qui sont des quantités homogènes, identiques à la composition moyenne de la masse totale et qui pèsent quelques grammes, voir quelques centaines de grammes [88]. Ensuite, une opération de tamisage a été réalisée par une série de tamis de dimensions différentes : 100, 250 et 500 μm pour séparer les différentes fractions granulométriques :

- ✓ Fraction fine de phosphate de dimension $<100\mu\text{m}$: beige (FFB) et noir (FFN) ;
- ✓ Fraction intermédiaire fine de phosphate de dimension > 100 et $< 250 \mu\text{m}$: beige (FIFB) et noir (FIFN) ;
- ✓ Fraction intermédiaire grossière de phosphate de dimension >250 et $< 500 \mu\text{m}$: beige (FIGB) et noir (FIGN) ;
- ✓ Fraction grossière de phosphate de dimension $> 500\mu\text{m}$: beige (FGB) et noir (FGN) ;
- ✓ Phosphate brute beige (PBB) et noir (PBN).

Rendement massique

Les rendements massiques calculés après tamisage sont représentés dans le tableau 6 pour les phosphates beige et noir.

Tableau 6 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphates beige et noir.

Dimensions des fractions granulométriques (μm)	Rendement massique phosphate beige (%)	Rendement massique phosphate noir (%)
<100	21,36	20,66
(100-250)	36,91	46,50
(250-500)	8,13	2,89
>500	33,58	9,39

D'après les résultats du tableau 6, le rendement massique pour chaque type de phosphate va dans l'ordre suivant :

- FIFB > FGB > FFB > FIGB ;
- FIFN > FFN > FGN > FIGB ;

Pour les deux types de phosphate, le rendement massique le plus élevé est celui de la FIF et le plus bas correspond à la FIG.

I.3.2. Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisation utilisées sont la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les surfaces spécifiques de nos adsorbants ont été déterminées par la méthode B.E.T.

I.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une des méthodes de caractérisation des plus efficaces pour sonder la structure d'un matériau à l'échelle atomique. Si le matériau est cristallin, il présente un patron de diffraction contenant des pics bien définis. La position de ces pics est prédite par la loi de Bragg [89] :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (26)$$

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.

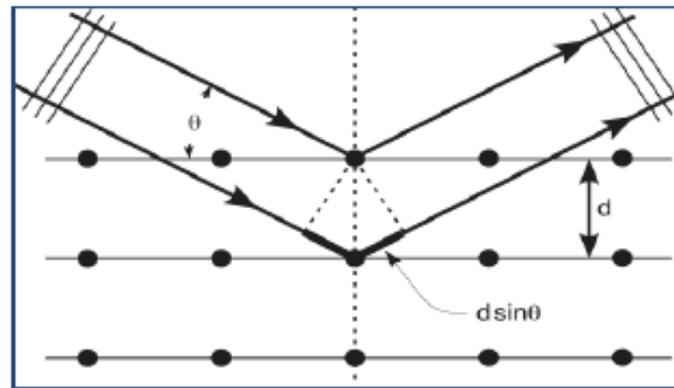


Figure 5 : Schéma représentant le principe de la diffraction.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de marque X Pert Pro Panalytical, en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 5 à 80° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

L'identification des différentes phases minéralogiques par DRX s'est faite à l'aide d'un logiciel Xpert highscore, en comparant les spectres obtenus avec ceux d'une base de données (fiches ASTM).

I.3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de caractériser et d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau [90]. Elle repose sur l'utilisation d'un interféromètre à division d'amplitude (interféromètre de Michelson) [91] dont le principe est illustré sur la figure 6.

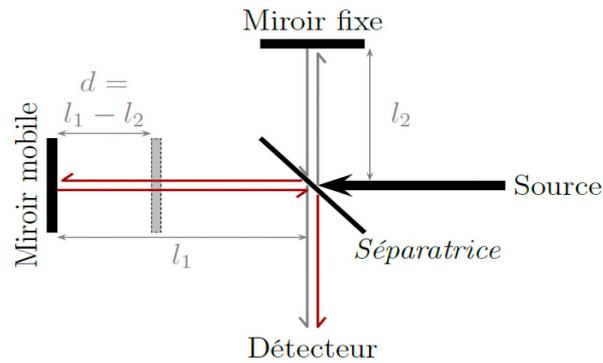


Figure 6 : Principe de l'interféromètre de Michelson

Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à l'université de Béjaïa, à l'aide d'un spectromètre SHIMADZUE IRAFFINITY-1, sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les analyses ont été faites sur des échantillons de phosphates pastillés, préparés après broyage et mélange intime avec une poudre de KBr dont le phosphate représente 20% en masse.

I.3.2.3. Mesures texturales (Méthode B.E.T)

La surface spécifique, le volume poreux des différents adsorbants utilisés au cours de cette étude ont été déterminés par l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) dont la forme linéaire est la suivante :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (27)$$

Avec :

V_{ads} : Volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant sous la pression P : (cm^3/g) ;

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbée à la température de l'expérience : (mm Hg)

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$;

E_1 : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide (Joule) ;

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée (Joule) ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K).

L'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.35) où les courbes théoriques et pratiques se concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

Le graphe $\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ donne la pente $\alpha = \frac{C-1}{C \cdot V_m}$ et l'ordonnée à l'origine $\beta = \frac{1}{C \cdot V_m}$.

On peut alors déterminer graphiquement les valeurs de V_m et C tel que ($V_m = 1/\alpha + \beta$ et $C = 1/\beta \cdot V_m$). Connaissant V_m , on peut déterminer la surface spécifique BET (S_{BET}) à partir de la relation (28):

$$S_{\text{BET}} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (28)$$

Avec :

N : Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

V_M : Volume molaire de l'azote ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$) ;

σ : la surface occupée par une molécule de vapeur (pour l'azote à 77,35 K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$)

$$S_{\text{BET}} = 4,356 V_m \quad (29)$$

Le volume poreux total (V_p) pour P/P_0 donné (cm^3/g) est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{M \cdot V_{\text{ads}}}{\rho \cdot V_M} \quad (30)$$

Avec :

ρ : Masse volumique de l'azote ($0,808 \text{ g/cm}^3$) ;

M : Masse molaire de l'azote ($28,0134 \text{ g/mol}$) ;

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

I.3.2.3.1. Technique expérimentale

L'adsorption d'azote par la méthode statique est menée dans un appareil volumétrique appelé « NOVA 2000e ».

Avant toute mesure d'adsorption, les échantillons de phosphates ont été dégazés à 100°C pendant 14 heures sous 10^{-9} Pa . Cette préparation a pour but de débarrasser la surface

des solides de toutes les espèces (H_2O , CO_2 ...) retenues par adsorption physique et de permettre ainsi d'avoir des mesures reproductibles. La cellule d'adsorption contenant le matériau adsorbant est immergée dans un bain cryogénique contenant de l'azote liquide. Ainsi, les tests d'adsorption ont été réalisés à la température de l'azote liquide.

I.4. Adsorbat

L'adsorbat utilisé dans notre étude est un colorant textile basique qui est le rouge sandocryl RS fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Algerie) dont la formule développée est représentée sur la figure 7 et les principales propriétés sont récapitulées dans le tableau 7.

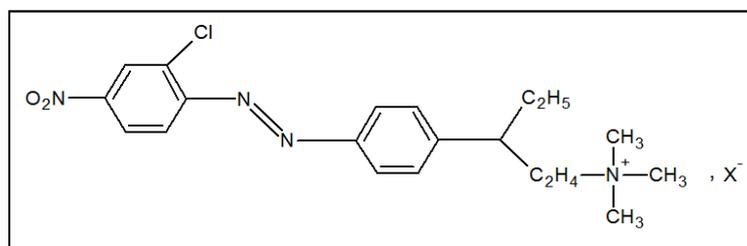


Figure 7 : formule développée du rouge sandocryl

Tableau 7 : Caractéristiques du colorant rouge sandocryl.

Nom commercial	Formule brute	Type	Masse molaire (g/mol)	λ_{max} (nm)	Fournisseur
Rouge basique Cl 18	$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$	cationique	389.5	531	Clariant

I.4.1. Méthodes de caractérisation UV Visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance T ou de l'absorbance A de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1. En général, entre la concentration d'un analyte absorbant et l'absorbance, il existe une relation linéaire qui s'exprime par l'équation de Beer-Lambert [92]:

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

Où :

A : Désigne l'absorbance ;

I_0 : Intensité du rayon incident (cd : candella) ;

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

ϵ : Le coefficient d'absorption qui est une constante pour une espèce absorbante et une transition données (L/mol.cm) ;

l : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la cuve ou cellule en Cm) ;

C: La concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/L) ;

T : Transmittance.

I.4.1.1. Préparation des solutions

Une solution mère de concentration égale à 1g/L, a été préparée en faisant dissoudre 1g du rouge sandocryl dans un litre d'eau distillée. Le pH est ajusté à l'aide des solutions de NaOH et HCl, de concentrations égales à 0,5N. Ensuite, des solutions de concentrations plus faibles (10, 20, 40, 60 et 80 mg/L) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée.

I.4.1.2. Méthodes de dosage

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV Visible mono-faisceau dont les caractéristiques ont été citées dans le paragraphe I.2.1.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'adsorption du colorant. λ_{\max} est déterminée après balayage des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant à différentes concentrations. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 8.

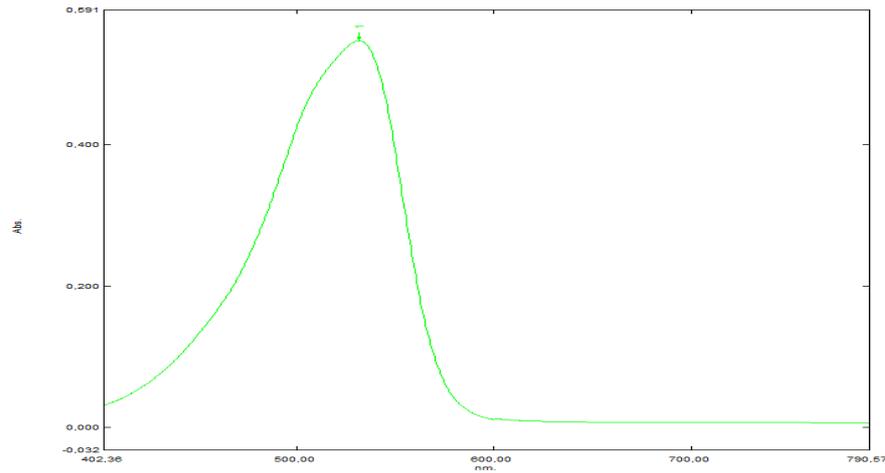


Figure 8 : Spectre visible du rouge sandocryl.

La concentration résiduelle en colorant est déduite de la courbe d'étalonnage.

I.4.1.3. Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentration variant de 1 à 8 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 1 g/L à des pH 4, 6, 8 et 10 est analysés à la longueur d'onde (λ égale 531 nm) correspondant au maximum d'absorption du rouge sandocryl. La figure 9 représente les courbes d'étalonnage correspondant à différents pH.

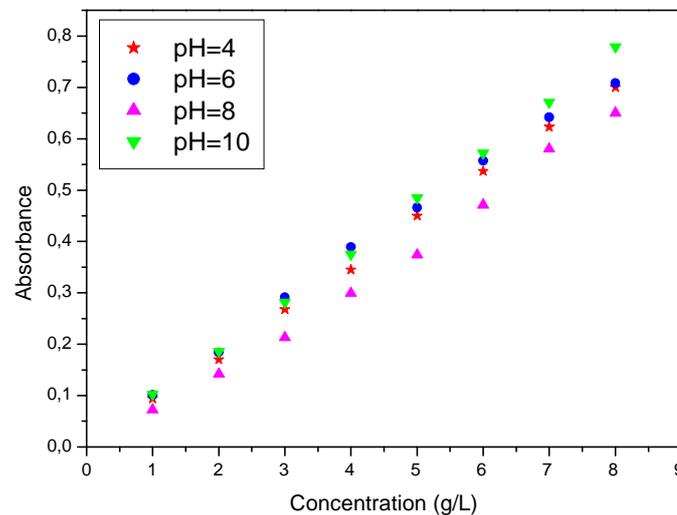


Figure 9 : Courbes d'étalonnage du rouge sandocryl à différents pH.

I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption du rouge sandocryl (RS)

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du RS par les phosphates beige et noir de différentes fractions granulométriques.

I.5.1. Paramètres étudiés

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

- Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- La masse de l'adsorbant ;
- La concentration initiale de l'adsorbat ;
- Le pH de la solution de colorant;
- La vitesse d'agitation ;
- La température du milieu réactionnel.

I.5.2. Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyers couverts par des bouchons en liège afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH.

Pour chaque temps de contact, une certaine quantité de phosphate est introduite dans un erlenmeyer avec 50ml de la solution de colorant à une concentration donnée C_0 (mg/L).

Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'adsorbant (figure 10).

Après un temps d'agitation donné, un volume de 10 mL de la solution est prélevé et centrifugé à 5000 tr/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle est suivie par spectrophotométrie UV-Visible après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Nous donnons sur la figure 10, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des autres paramètres influents sur l'adsorption.

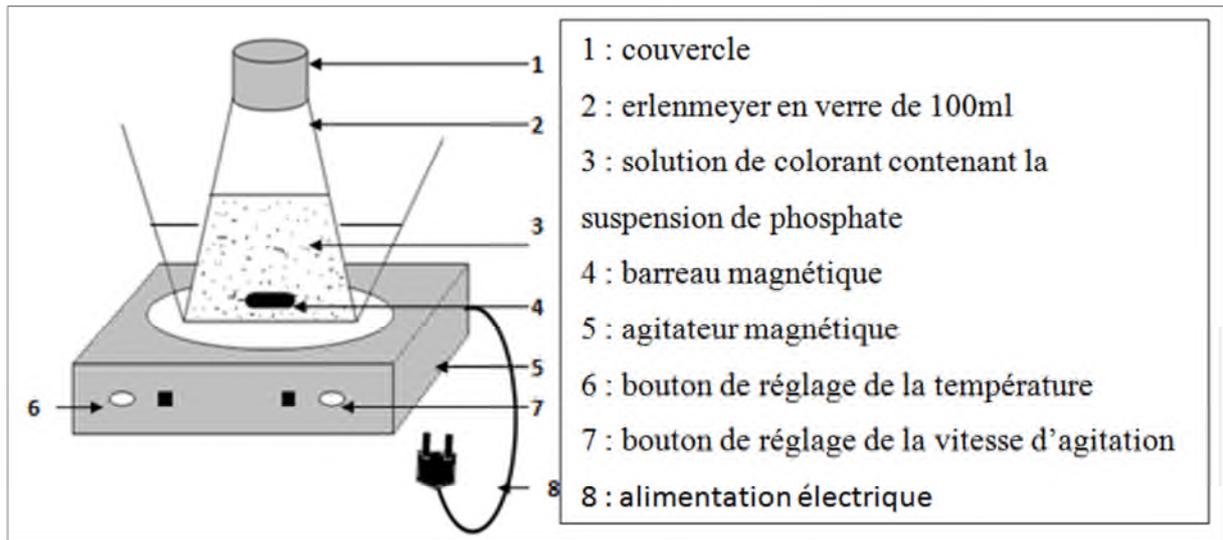


Figure 10 : Schéma du dispositif expérimental.

I.6. Calcul de la quantité (q_t) de colorant adsorbée à l'instant t et de la quantité (q_e) adsorbée à l'équilibre

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (32)$$

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (33)$$

Où V est le volume de la solution (mL) ;

I.7. Détermination du taux de colorant éliminé (% élim)

- à l'instant t : % élim = $\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (34)$

- à l'équilibre : % élim = $\left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (35)$

CHAPITRE II : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

II.1. Caractérisation physico-chimique des différents adsorbants

II.1.1. Analyses minéralogiques par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont représentés sur la figure 11.

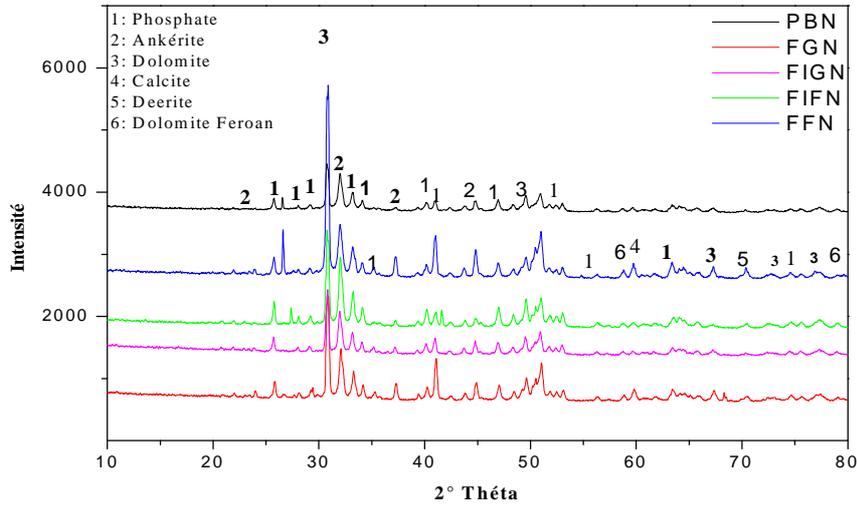


Figure 11.a : Diffractogrammes des rayons X des différents phosphates noirs.

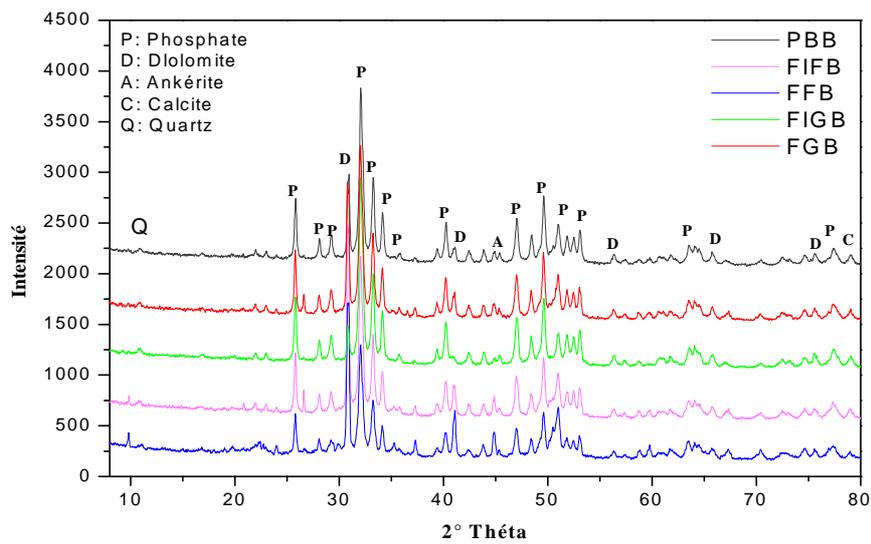


Figure 11.b : Diffractogrammes des rayons X des différents phosphates beiges.

Les espèces minérales identifiées sont représentées dans le tableau 8.

Tableau 8 : composition minéralogique des deux types de phosphate.

Type d'échantillon	Minéraux principaux	Minéraux secondaires
Phosphate beige	-Dolomite -Phosphate (fluorapatite, hydroxylapatite, carbonate-hydroxylapatite, carbonate-fluorapatite)	-Quartz -Calcite -Ankérite
Phosphate noir	-Dolomite -Phosphate	-Deerite -Calcite -Ankérite -Dolomite feroan

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique des échantillons étudiés, la présence des principaux minéraux recherchés tels que la dolomite ($\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$), l'hydroxylapatite ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})$), la fluorapatite ($\text{Ca}_5 \text{F}(\text{PO}_4)_3$) et le carbonate hydroxyapatites. La calcite, l'ankérite, la dolomite feroan ainsi que le quartz comme minéraux secondaires.

La composition minéralogique des phosphates a montré une différence entre le beige et le noir. En effet, le phosphate noir contient de la dolomite plus que le beige.

II.1.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous donnons sur la figure 12, les spectres d'absorption infrarouge de nos adsorbants.

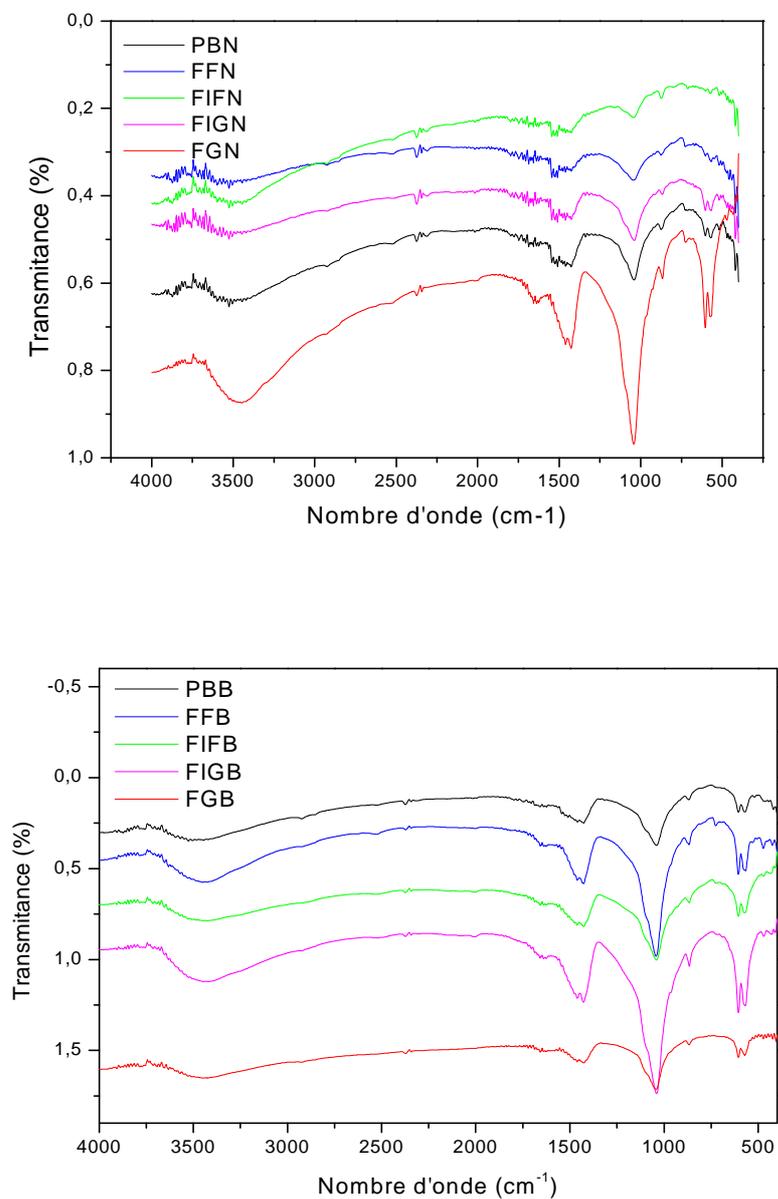


Figure 12: Spectres infrarouge des différents phosphates.

L'identification et les positions des bandes observées par IR pour les échantillons étudiés sont rapportées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR des échantillons étudiés [93].

Position des bandes (cm^{-1})	Attribution
575	PO_4^{2-}
1044	PO_4^{3-}
1435	CO_3^{2-} apatitique
1631	CO_3^{2-}
2359	P-H
3445	O-H

L'analyse par spectrométrie Infrarouge effectuée sur les différents phosphates a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxydes OH^- de l'apatite.

Toutefois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions hydroxydes se distingue clairement entre ces échantillons. En effet, les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans le cas du phosphate beige.

II.1.3. Mesures texturales

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

II.1.3.1. Isothermes d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les différents adsorbants sont tracées sur les figures 13 et 14.

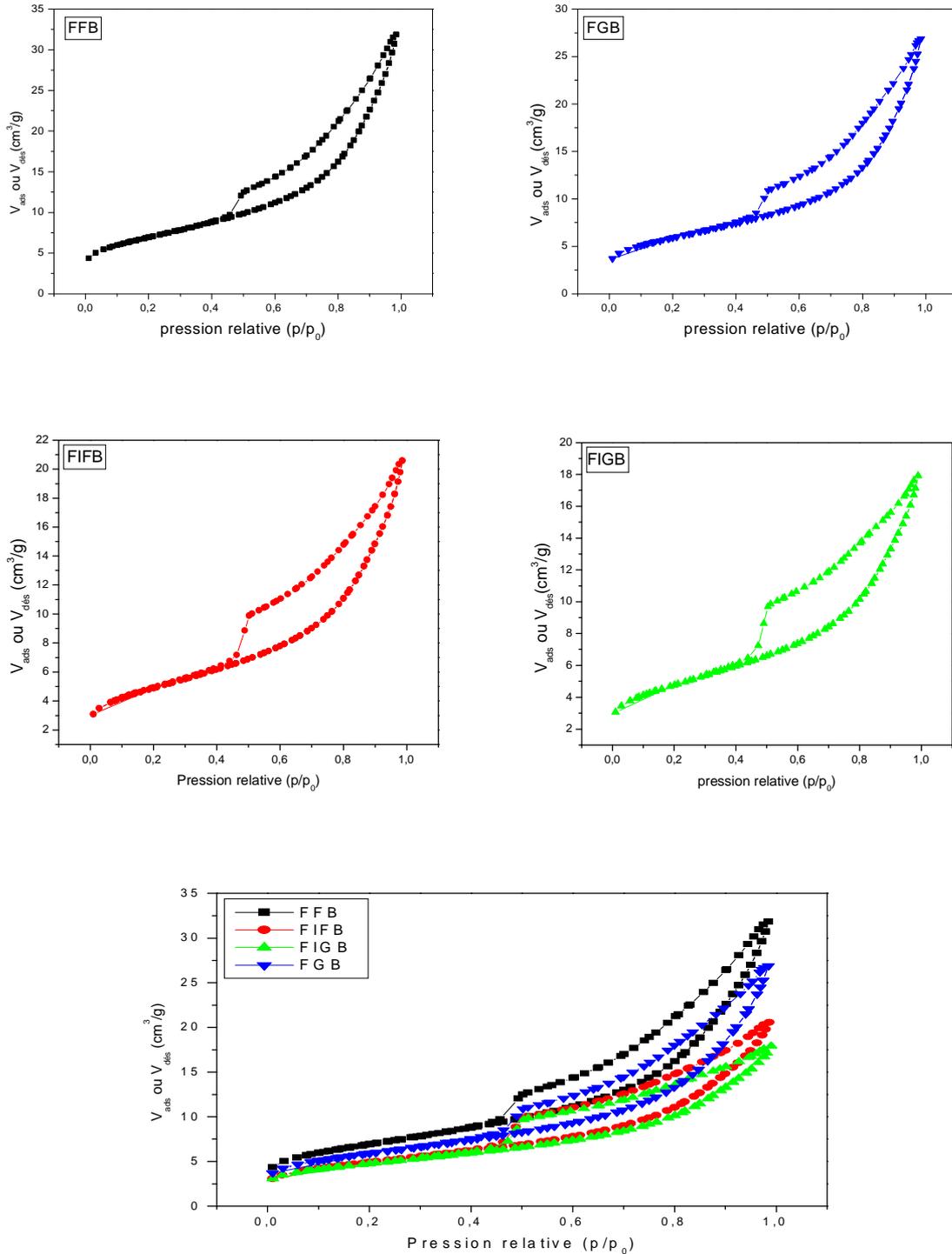


Figure 13 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour le phosphate beige.

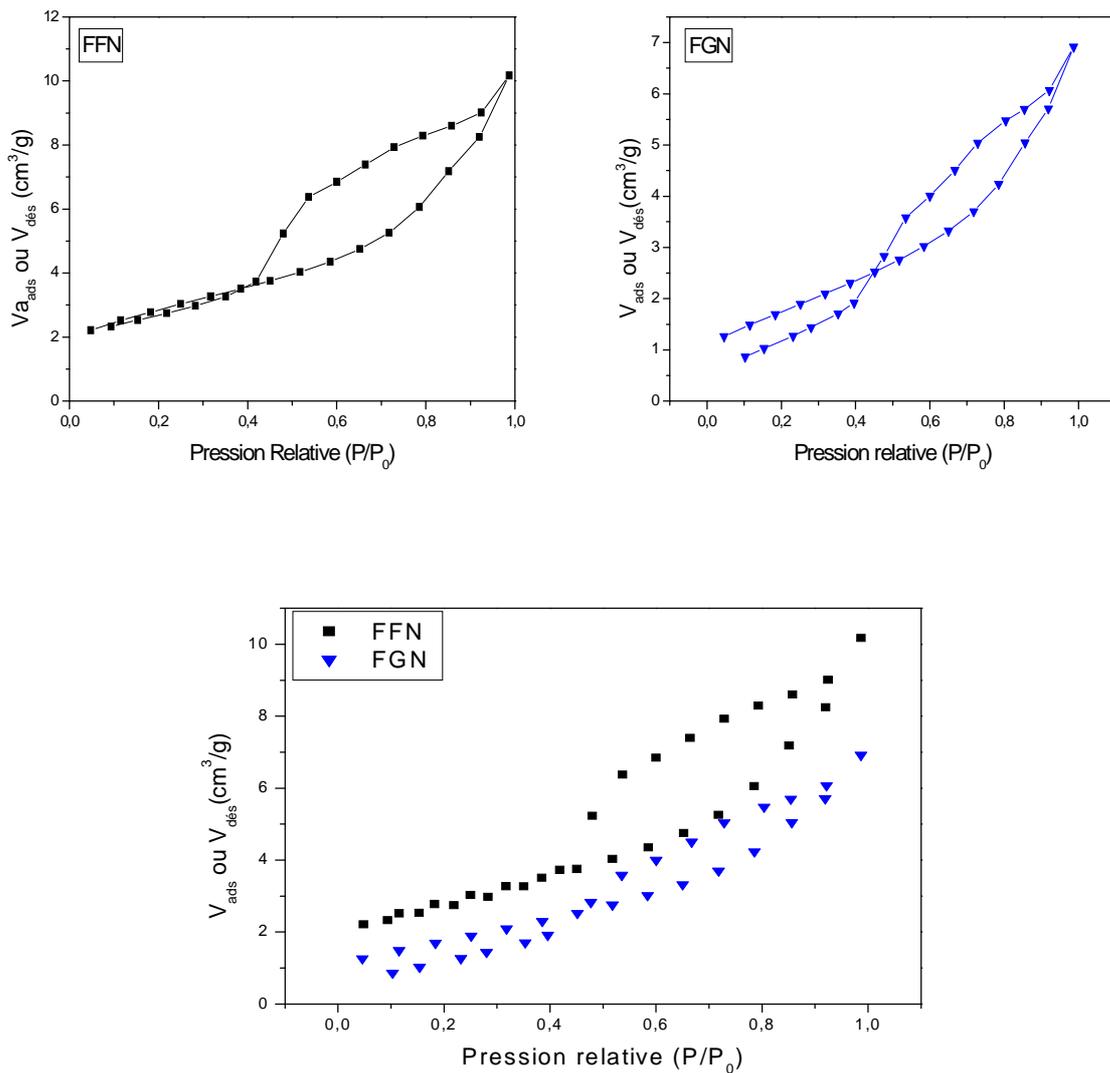


Figure 14 : Isothermes d’adsorption-désorption d’azote pour le phosphate noir.

La forme des isothermes d’adsorption-désorption obtenues sur nos adsorbants s’apparentent au type II de la classification de l’I.U.P.A.C en raison de l’absence de palier de saturation aux grandes pressions relatives qui caractérise la forme des isothermes du type IV. La boucle d’hystérésis observée d’après ces isothermes semble qu’elle est de type H₃ qui est observée avec des solides composés d’agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.

II.1.3.2. Détermination de la surface spécifique

L'équation BET (équation 31) pour l'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé en reportant sur un graphe les valeurs $P/(V_{ads}(P_0-P))$ en fonction de P/P_0 . Nos résultats sont représentés sur la figure 15.

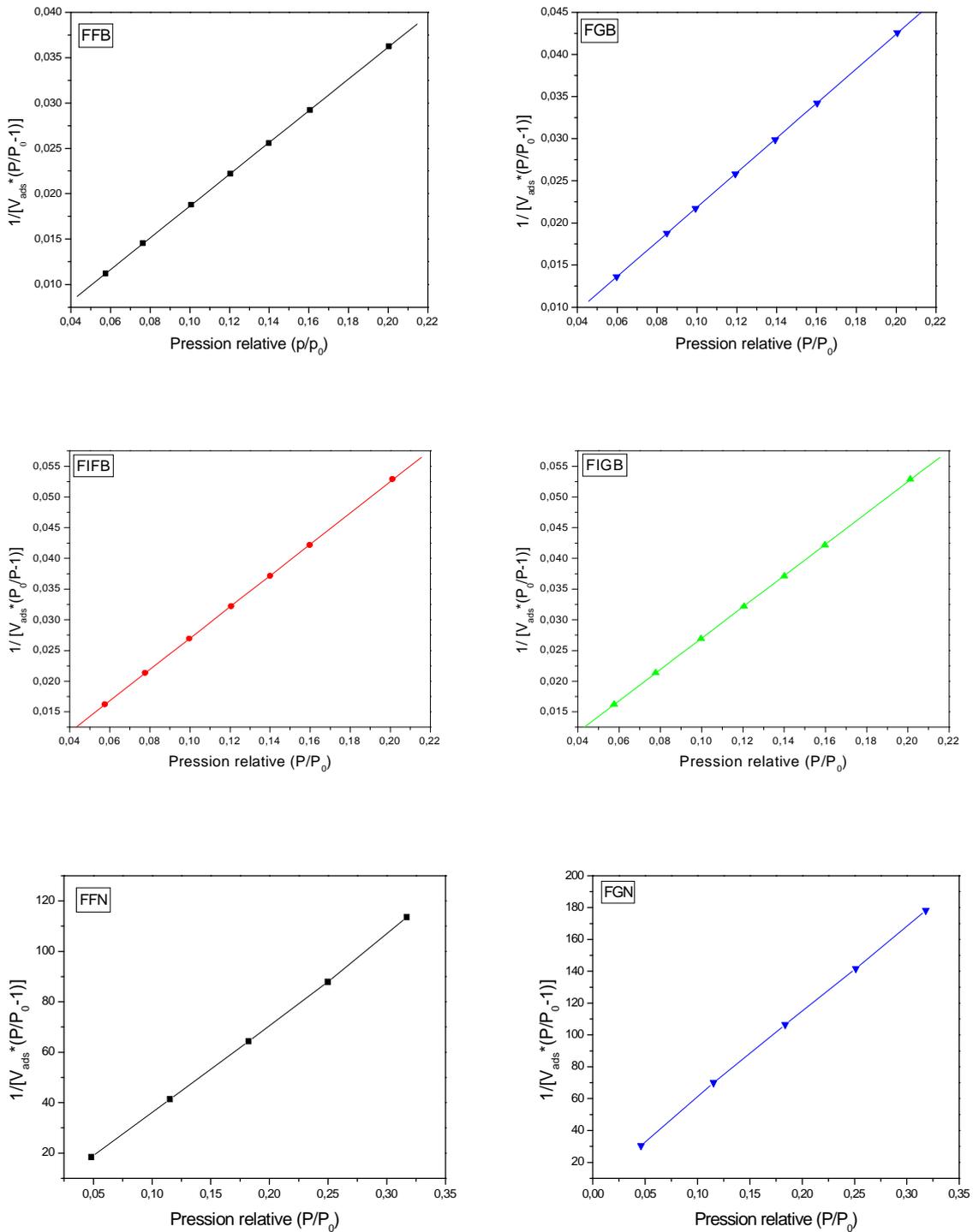


Figure 15 : Courbes BET obtenues à partir de la courbe d'adsorption d'azote.

L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet de déduire la surface spécifique de chaque phosphate.

II.1.4.3. Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique

À partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, nous pouvons déduire le volume poreux total ainsi que la surface spécifique de nos adsorbants. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10: Volume poreux total et surface spécifique.

	P/P_0	Volume poreux total (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
FFB	0,971	0,0458	24,699
FIFB	0,972	0,029601	17,4432
FIGB	0,975	0,025853	16,9671
FGB	0,968	0,0379	21,049
FFN	0,986	0,01573	9,860
FGN	0,987	0,0107	6,372

Nous constatons que le phosphate beige possède une surface BET ainsi qu'un volume poreux plus élevés que le noir et ce quelle que soit la fraction. D'autre part, pour un même type de phosphate la surface BET et le volume poreux varient selon l'ordre suivant :

$$\text{FFB} > \text{FGB} > \text{FIFB} > \text{FIGB} \text{ et } \text{FFN} > \text{FGN}.$$

II.2. Résultats et discussions des tests d'adsorption

Cette partie concerne l'étude expérimentale de l'élimination du rouge sandocryl (RS) par des phosphates naturels beige et noir. L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du colorant par les différents phosphates ainsi que la modélisation de la cinétique d'adsorption sont présentés.

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement le temps de contact et la concentration initiale en colorant, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution, la vitesse d'agitation du mélange ainsi que la température du milieu.

II.2.1. Influence du temps de contact

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact pour les différentes concentrations sur l'adsorption du colorant RS sur nos adsorbants comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre ainsi que la concentration optimale en colorant.

L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorant de (10, 20, 40, 60 et 80 mg/L), les résultats sont représentés sur les figures 16 à 19.

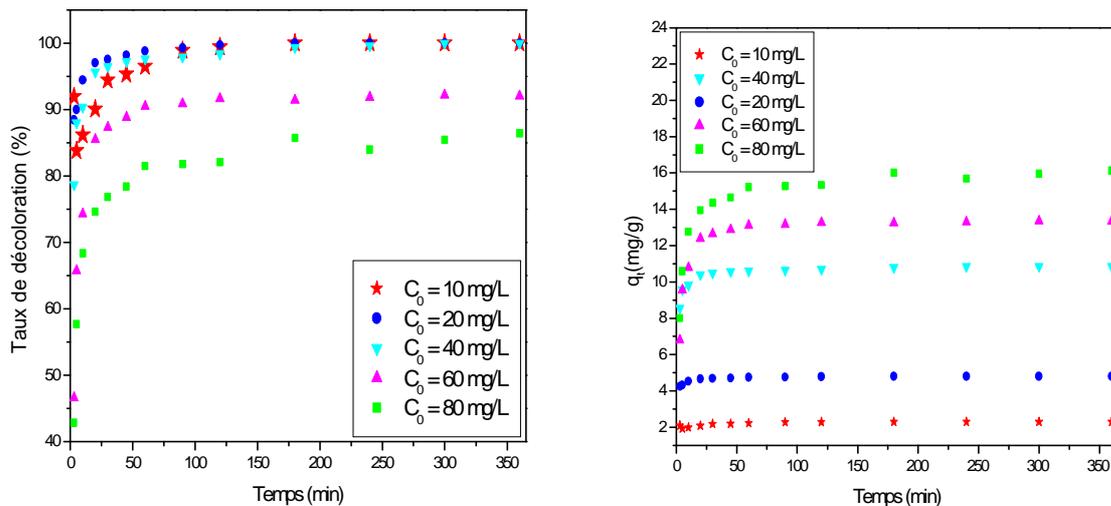


Figure 16 : Influence du temps de contact pour la FFB
($m=0,2g$; $V=50ml$; $pH=6$; $\omega =300tr/min$; $T=25^\circ C$).

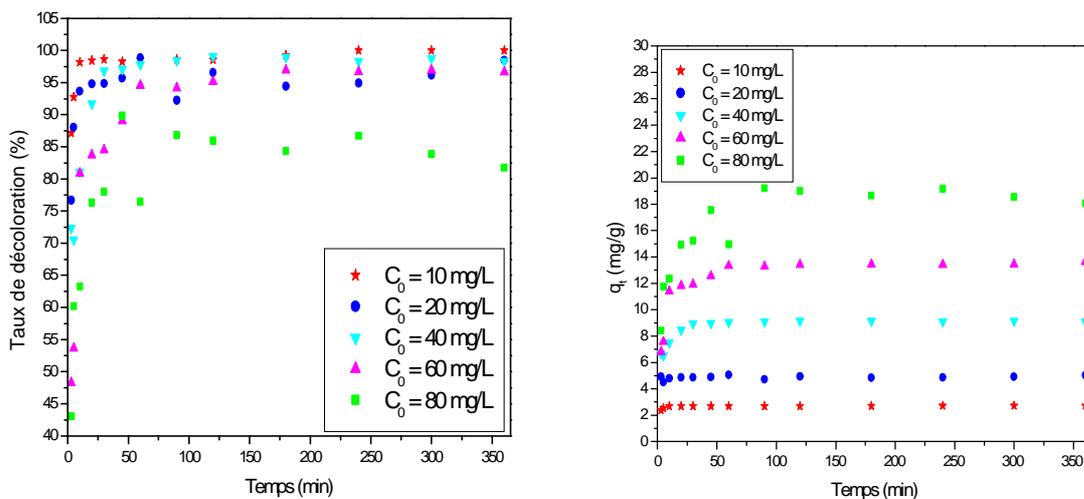


Figure 17 : Influence du temps de contact pour la FGB
($m=0,2g$; $V=50ml$; $pH=6$; $\omega =300tr/min$; $T=25^\circ C$).

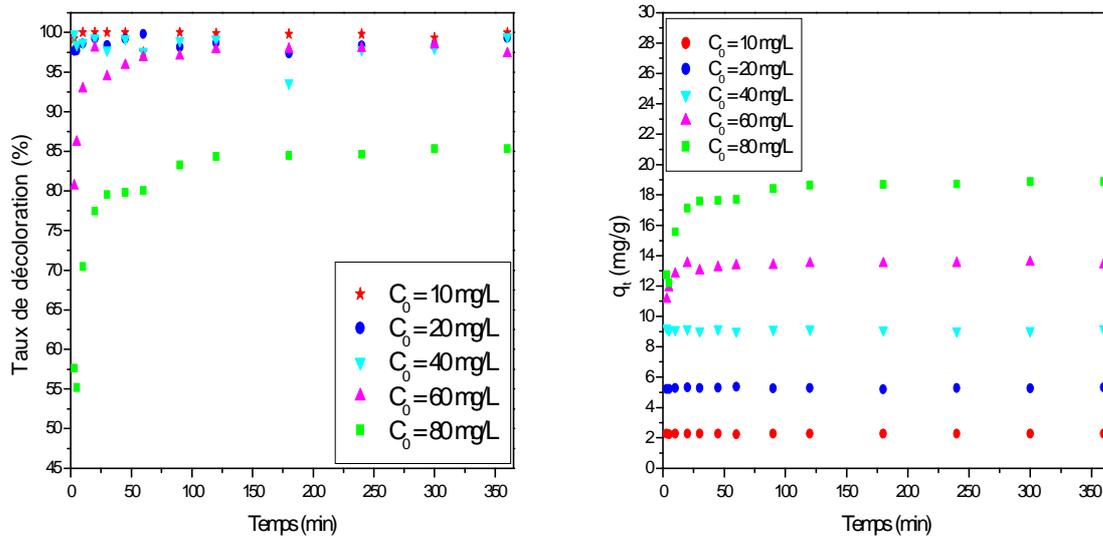


Figure 18 : Influence du temps de contact pour la FFN
($m=0,2g$; $V=50ml$; $pH=6$; $\omega =300tr/min$; $T=25^\circ C$).

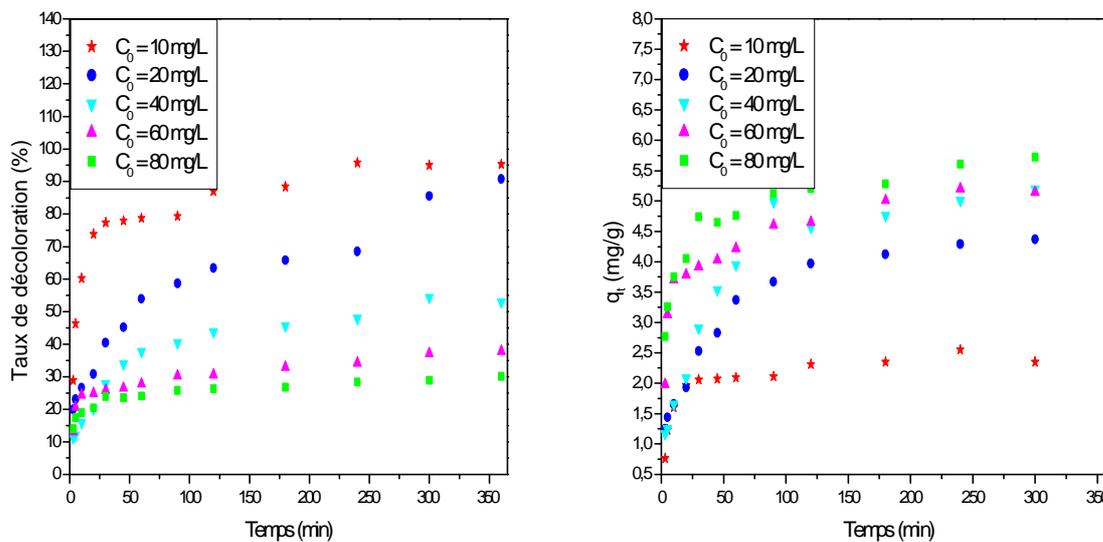


Figure 19 : Influence du temps de contact pour la FGN
($m=0,2g$; $V=50ml$; $pH=6$; $\omega =300tr/min$; $T=25^\circ C$).

Les courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte capacité d'adsorption pour les premiers temps de contact « solution de colorant-phosphate » jusqu'à atteindre l'état d'équilibre qui est d'environ 20 min pour la fraction fine beige, 30 min pour les fractions grossière beige et fine noire et de 120 min pour la fraction grossière

noir. Après quoi, la variation du taux de décoloration devient très lente. Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, nous avons fixé la durée de contact phosphate-colorant à 180 minutes pour la suite des tests.

L'évolution rapide du taux de décoloration enregistrée pendant les premiers temps peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition des forces de répulsion entre les molécules de colorant adsorbées par les matériaux et celles qui se trouvent en solution [94].

Nous pouvons conclure que :

- ✓ Le temps d'équilibre augmente avec la concentration initiale en colorant, ceci est due à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [95,96].

II.2.2. Influence de la concentration initiale en colorant (mg/L)

L'effet de la concentration initiale en colorant sur la quantité adsorbée est donné sur la figure 20.

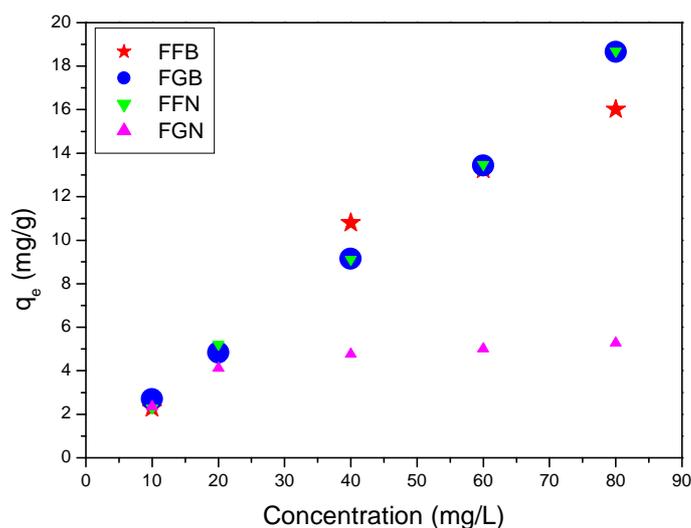


Figure 20 : Influence de la concentration initiale en colorant sur la quantité fixée à l'équilibre ($m = 0,2 \text{ g}$; $t=180 \text{ mn}$; $V=50 \text{ ml}$; $\text{pH}=6$; $\omega =300 \text{ tr/min}$; $T=25^\circ\text{C}$).

Il est évident au regard de la figure 20 que la capacité d'adsorption des phosphates beige et noir pour les deux fractions fine et grossière croît avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant et il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées sauf pour la fraction grossière noir qui atteint son palier à 40 mg/L. Pour les autres fractions le taux de saturation n'est pas encore atteint et que ces dernières pourraient adsorber des quantités de colorant plus importantes, il aurait fallu augmenter les concentrations en colorant pour déterminer leurs seuils de saturation.

II.2.3. Influence de la granulométrie et du type de phosphate sur la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre

La figure 21 représente les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre par les différentes granulométries des phosphates beige et noir.

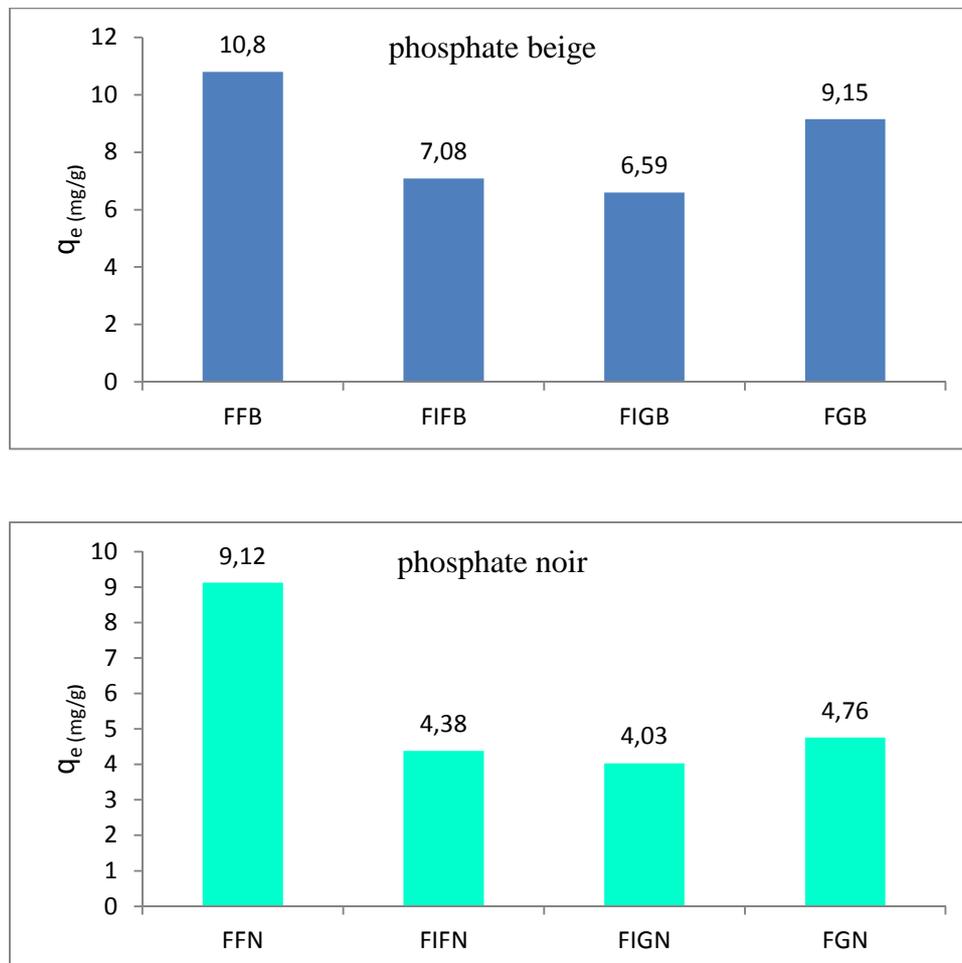


Figure 21 : Évolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction de la granulométrie des phosphates beige et noir

($\omega = 300$ tr/min ; $m = 0,2$ g ; $C_0 = 40$ mg/L ; $t = 180$ mn ; $V = 50$ ml ; $\text{pH} = 6$; $T = 25^\circ\text{C}$).

La figure 21 montre que le phosphate beige adsorbe mieux que le noir et ce pour toutes les fractions.

II.2.4. Influence de la concentration de la suspension en phosphate (R (g/L))

L'influence de la concentration en phosphate sur le taux de décoloration a été étudiée par mise en contact de la solution de colorant de concentration initiale égale à 40 mg/L avec des concentrations variables d'adsorbant : 1, 2, 4, 6, 8 et 10 g/L. Les résultats sont représentés sur la figure 22.

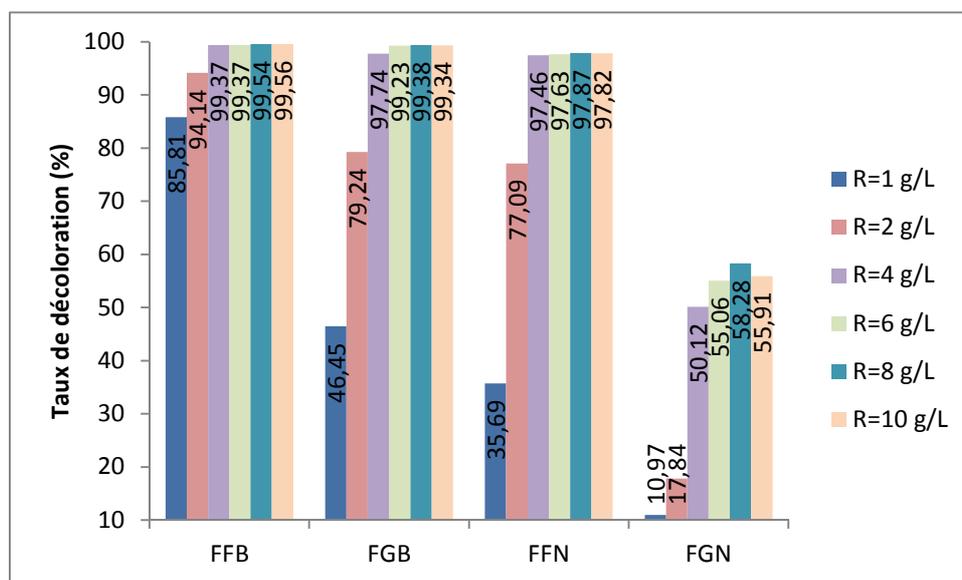


Figure 22 : Évolution du taux de décoloration en fonction de la concentration en suspension de phosphate

($C_0=40$ mg/L ; $V=50$ mL ; $pH=6$; $t_{eq}=180$ min ; $T=25^\circ C$ et $\omega =300$ tr/min).

Il apparait sur la figure 22, que pour une concentration en colorant égale à 40 mg/L et pour un temps de contact de 180 min, qu'une augmentation de la concentration initiale de la suspension de phosphate de 1 à 8 g/L entraine une augmentation efficace du taux de décoloration. Au-delà, la variation devient très faible. Cela est due au fait que la vitesse de transfert de matière est proportionnel au gradient de concentration ainsi qu'à la surface d'échange.

Dans notre cas, la concentration initiale en colorant est constante donc une augmentation de la masse de phosphate accroît la surface de transfert et la vitesse d'adsorption.

II.2.5. Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant sur les différents adsorbants a été menée par la mise en contact de 50 mL de solution de colorant de concentration 40mg/L, avec 0,4 g de phosphate. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 23.

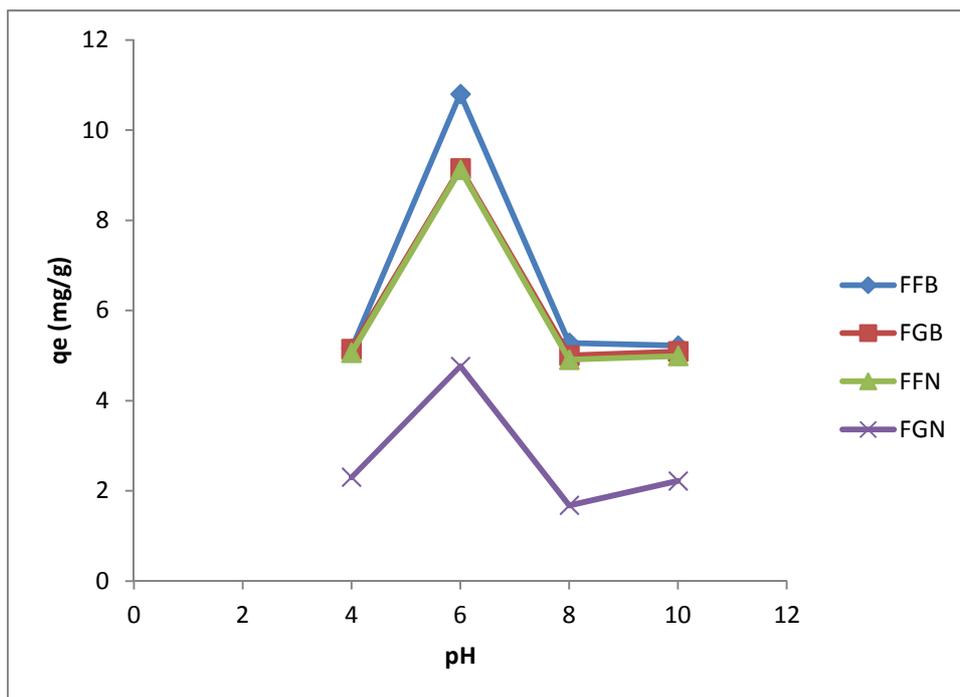


Figure 23 : Evolution de la quantité de colorant adsorbée en fonction du pH ($t_{eq}=180\text{min}$; $T=25^{\circ}\text{C}$; $\omega =300\text{tr/min}$; $m=0,4\text{g}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=40\text{mg/L}$).

Les résultats obtenus, illustrés par la figure 23, montrent que la quantité de colorant éliminée augmente avec l'accroissement du pH de 4 à 6 ensuite elle diminue et ce quel que soit le type de phosphate. Les quantités maximales atteintes à $\text{pH} = 6$ et pour les différents phosphates varient selon l'ordre suivant : FFB (10,8) > FGB (9,15) > FFN (9,12) > FGN (4,76).

Les faibles quantités retenues à pH acide ($\text{pH} = 4$) sont probablement dues à l'existence d'une adsorption compétitive entre les ions H_3O^+ et les cations du colorant sur les sites actifs de l'adsorbant chargés négativement. En l'absence de cette compétition l'adsorption du colorant devient meilleure. Par ailleurs, la diminution de la rétention peut être expliquée par l'excès en ions OH^- qui entourent le colorant (cation) par attraction électrostatique ce qui les empêche d'être retenus sur les sites anioniques de l'adsorbant.

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

II.2.6. Influence de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur le taux de décoloration par les différents phosphates, nous avons mis en contact des solutions de colorant de concentration égale à 40 mg/L avec une masse d'adsorbant de 0,4 g en faisant varier la vitesse d'agitation de 200 à 500 tr/min. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 24.

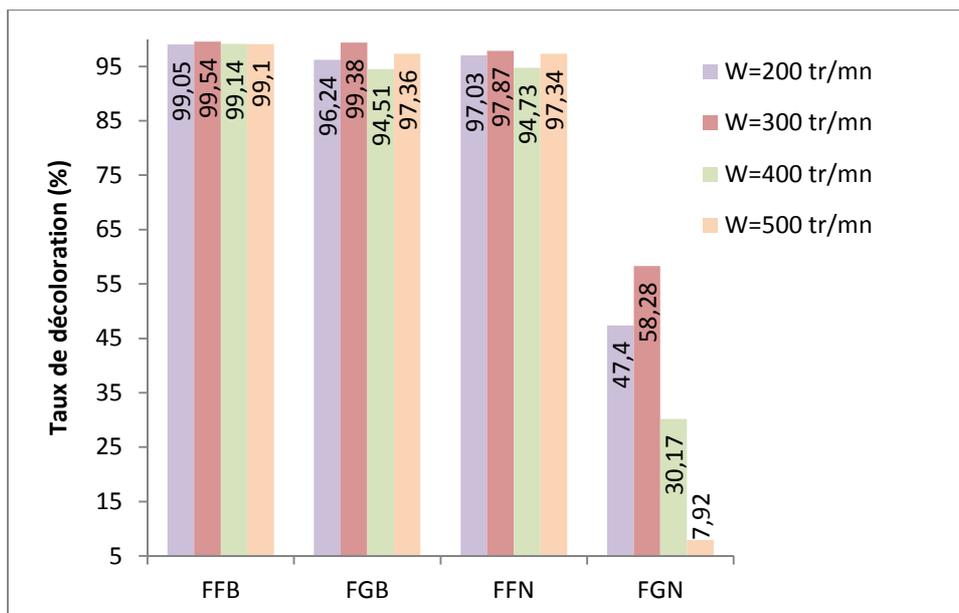


Figure 24 : Evolution du taux de décoloration en fonction de la vitesse d'agitation ($t_{eq}=180\text{min}$; $\text{pH}=6$; $T=25^\circ\text{C}$; $m=0,4\text{g}$; $V=50\text{mL}$; $C_0=40\text{mg/L}$).

Cette figure montre une augmentation du taux de décoloration avec l'accroissement de la vitesse d'agitation de 200 à 300 tr/min. Au-delà de 300 le taux de décoloration diminue.

Le faible taux de décoloration observé pour une vitesse d'agitation inférieure à 300tr/min est dû à une mauvaise dispersion des particules de phosphate (formation d'agglomérats de phosphate) ce qui a pour conséquence de diminuer la surface totale d'échange entre le phosphate et la solution de colorant. En revanche, quand la vitesse d'agitation est trop grande (supérieure à 300 tr/min), il y a formation de grands tourbillons au sein de la solution ce qui réduit le contact adsorbat-adsorbant. D'autre part, nous avons remarqué lors de nos essais qu'une forte agitation entraîne le rejet d'une partie de l'adsorbant qui se retrouve plaquée contre les parois internes du réacteur. L'adsorbant ne participe donc pas à l'adsorption ce qui a pour effet de diminuer la quantité adsorbée.

Nous considérons qu'il y a une vitesse d'agitation optimale, suffisante pour favoriser le contact entre les particules de phosphate et les molécules de colorant et suffisamment faible pour ne pas briser les forces d'adsorption.

II.2.7. Influence de la température

L'étude de l'influence de la température sur le pourcentage de décoloration a été réalisée pour les températures de : 25, 35, 50 et 68°C.

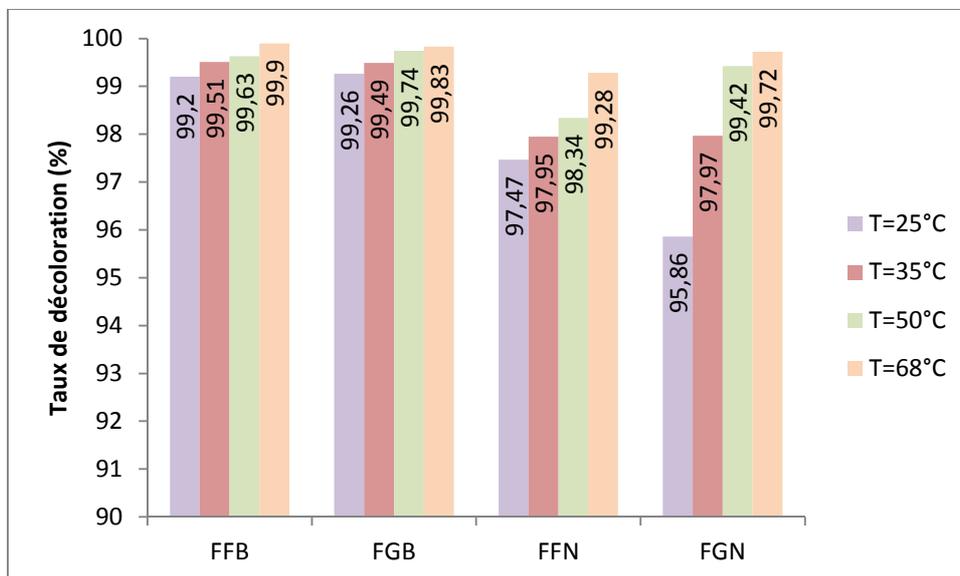


Figure 25 : Evolution du taux de décoloration en fonction de la température

(t_{eq} =180min ; pH=6 ; ω =300tr/min ; m=0,4g ; V=50mL ; C_0 =40mg/L).

La figure 25 montre un effet marqué de la température sur le taux de décoloration pour tous les phosphates. En effet, l'augmentation de la température entre 25 et 68 °C induit une augmentation de la capacité d'adsorption. L'élévation de la température dans cet intervalle aurait pour incidence d'augmenter la mobilité des molécules de colorant [97] ce qui favorise le contact adsorbant-adsorbat.

Nous pouvons conclure que pour les quatre phosphates, la valeur optimale de la température est de 68°C.

II.2.7.1. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique est représentée par le tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ sur les figures 26 à 29. Ces courbes permettent de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que la variation de l'enthalpie (ΔH°), de l'énergie libre (ΔG°) et de l'entropie (ΔS°) à partir des droites obtenues.

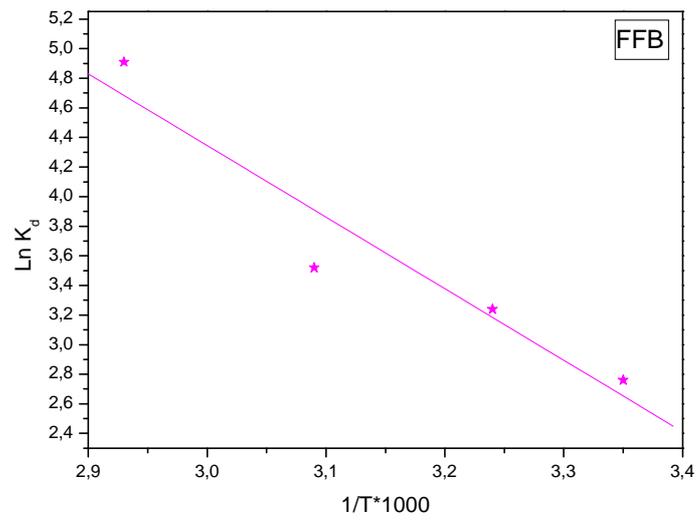


Figure 26 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la FFB
 (pH=6 ; m=0,4g ; V=50mL ; ω =300tr/min ; t=180min ; C_0 =40mg/L).

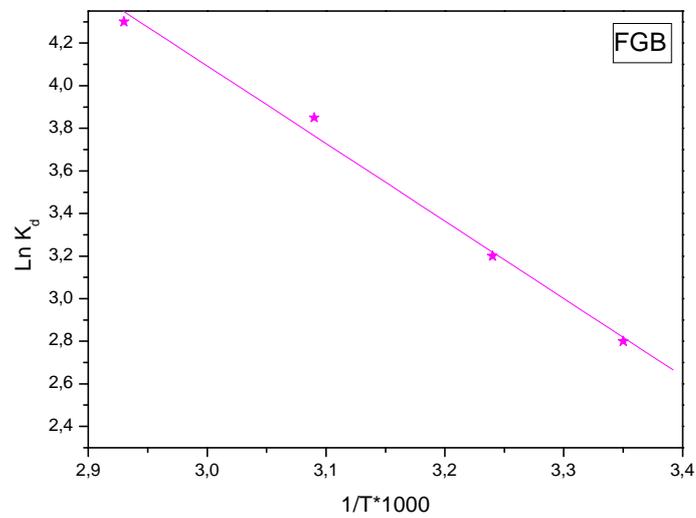


Figure 27 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la FGB
 (pH=6 ; m=0,4g ; V=50mL ; ω =300tr/min ; t=180min ; C_0 =40mg/L).

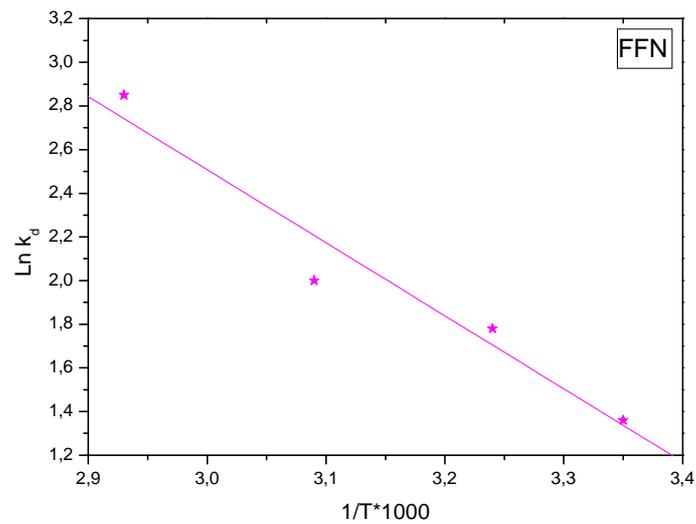


Figure 28 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la FFN
(pH=6 ; m=0,4g ; V=50mL ; ω =300tr/min ; t=180min ; C_0 =40mg/L).

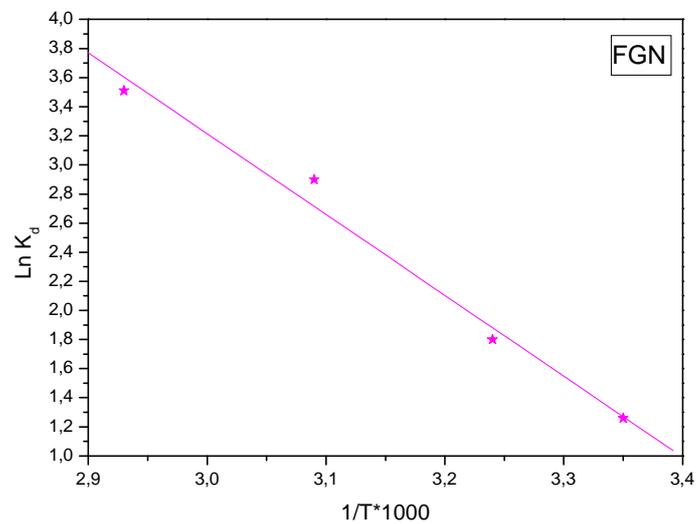


Figure 29 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour la FGN
(pH=6 ; m=0,4g ; V=50mL ; ω =300tr/min ; t=180min ; C_0 =40mg/L).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont rapportées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Valeurs des Paramètres thermodynamiques.

	T (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)
FFB	298	40,17	0,15	-4,53
	308			-6,03
	323			-8,28
	341			-10,98
FGB	298	30,25	0,12	-5,51
	308			-6,71
	323			-8,51
	341			-10,67
FFN	298	27,79	0,10	-2,01
	308			-3,01
	323			-4,51
	341			-6,31
FGN	298	46,12	0,16	-1,56
	308			-3,16
	323			-5,56
	341			-8,44

Nous constatons que le signe de (ΔH°) obtenu dans l'intervalle de température examiné est positif, ce qui implique que l'adsorption est endothermique.

La valeur de (ΔH°) est inférieure à 50 KJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. Cela confirme nos résultats sur l'effet de la température dans l'intervalle de 25 à 68°C.

La valeur positive de (ΔS°) évoque l'augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre standard (ΔG°) pour les différentes températures étudiées confirment la nature spontanée du processus d'adsorption.

II.2.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

Pour l'analyse de nos résultats nous avons utilisé les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.2.8.1. Modèle de Langmuir

Les figures suivantes montrent la linéarisation des données expérimentales selon le modèle de Langmuir.

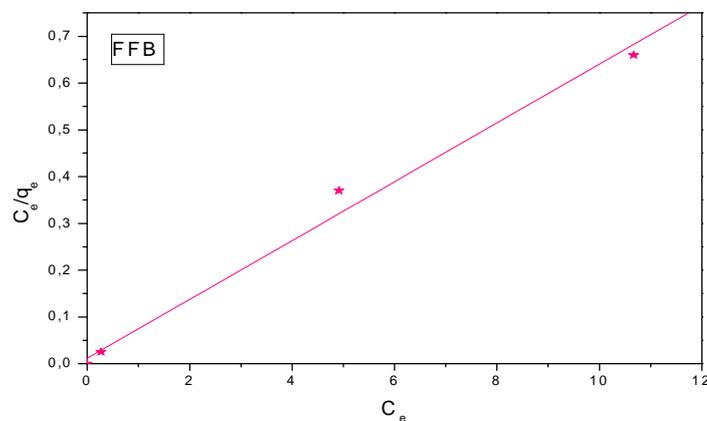


Figure 30 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FFB) (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

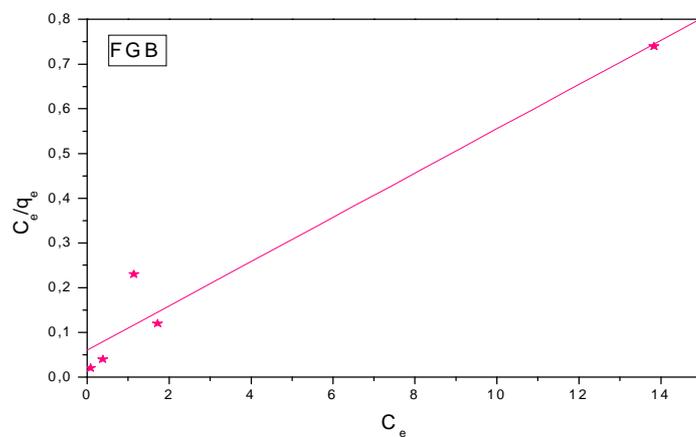


Figure 31 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FGB) (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

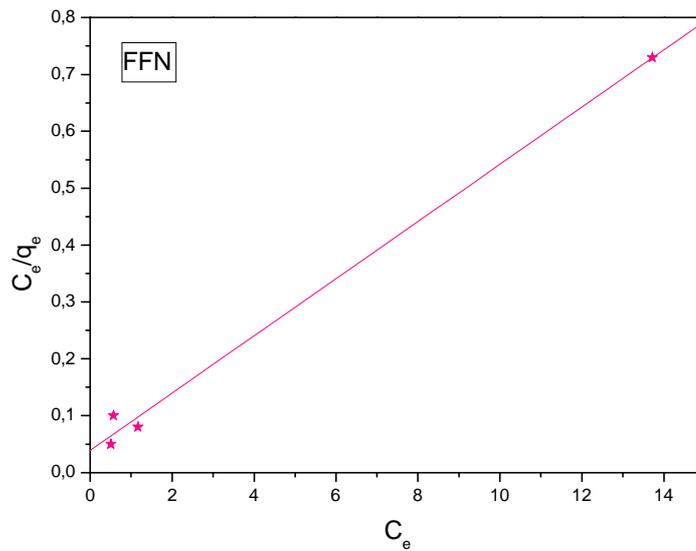


Figure 32: Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FFN) (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

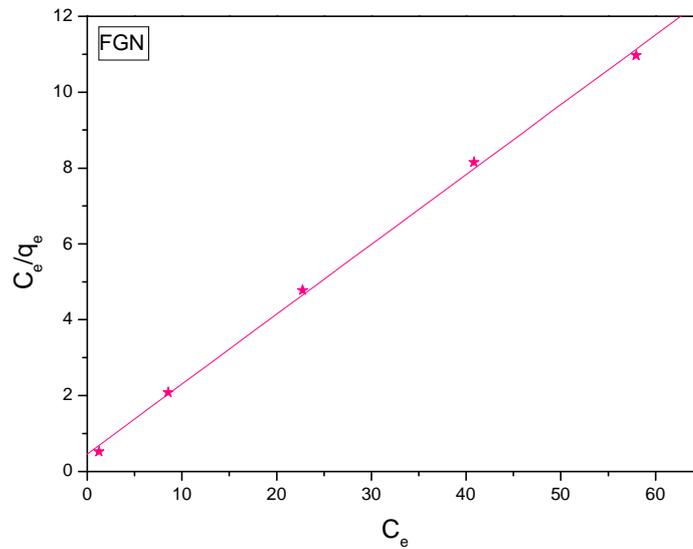


Figure 33 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Langmuir (FGN) (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

Le tableau 12 regroupe les valeurs des paramètres de Langmuir pour FFB, FGB, FFN et FGN.

Tableau 12 : Valeurs des paramètres de Langmuir pour les différents adsorbants.

Fraction	Paramètre	Valeur	
FFB	R^2	0,9909	
	q_{\max} (mg/g)	15,89	
	K_L (L/g)	5,47	
	R_L	10 mg/L	0,019
		20 mg/L	0,009
		40 mg/L	0,004
		60 mg/L	0,003
		80 mg/L	0,002
	SD	0,032	
RMSE	2,418		
FGB	R^2	0,9518	
	q_{\max} (mg/g)	20,2	
	K_L (L/g)	0,82	
	R_L	10 mg/L	0,1
		20 mg/L	0,056
		40 mg/L	0,031
		60 mg/L	0,021
		80 mg/L	0,013
	SD	0,752	
RMSE	2,31		
FFN	R^2	0,9936	
	q_{\max} (mg/g)	19,60	
	K_L (L/g)	1,67	
	R_L	10 mg/L	0,06
		20 mg/L	0,027
		40 mg/L	0,013
		60 mg/L	0,01
		80 mg/L	0,007
	SD	0,028	
RMSE	3,988		
FGN	R^2	0,9986	
	q_{\max} (mg/g)	5,42	
	K_L (L/g)	0,4	
	R_L	10 mg/L	0,19
		20 mg/L	0,09
		40 mg/L	0,05
		60 mg/L	0,04
		80 mg/L	0,03
	SD	0,183	
RMSE	0,208		

D'après les valeurs du paramètre d'équilibre R_L , défini comme suit [98] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (36)$$

Nous trouvons qu'elles sont comprises entre 0 et 1, On note que l'adsorption est favorisée à des concentrations faibles vu les valeurs de R_L qui diminuent quand la concentration en colorant augmente. Donc, le modèle de Langmuir est vérifié pour le Rouge Sandocryl, en effet, les coefficients de corrélations trouvés sont proches de 1 et les erreurs faibles.

II.2.8.2. Modèle de Freundlich

La linéarisation des isothermes par le modèle de Freundlich pour les quatre adsorbants est représentée sur les figures 34 à 37.

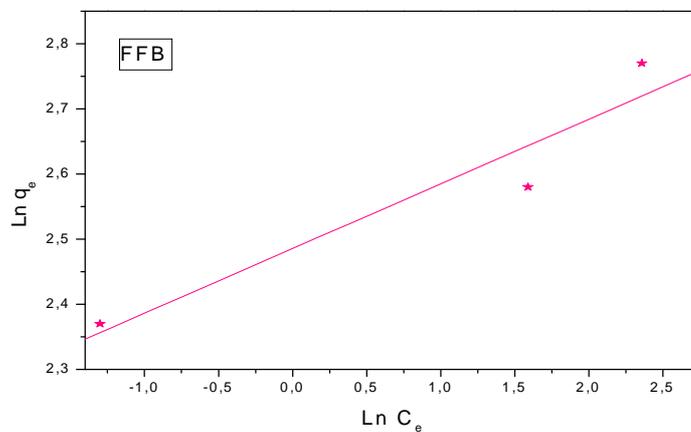


Figure 34 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FFB) (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

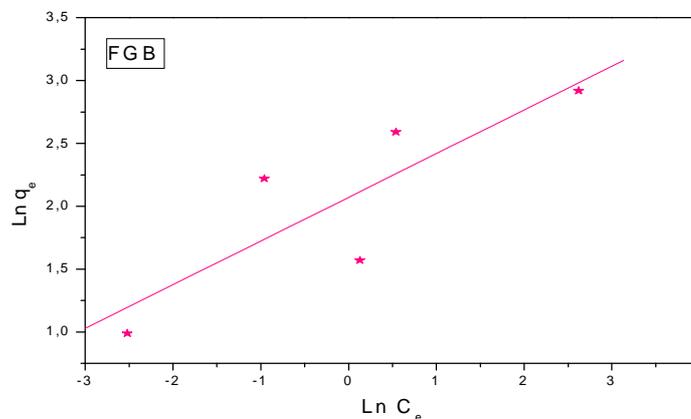


Figure 35 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FGB) (pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

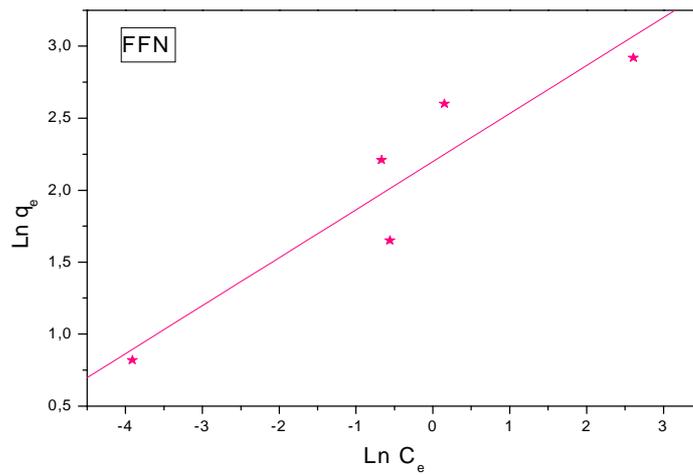


Figure 36 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FFN)
(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

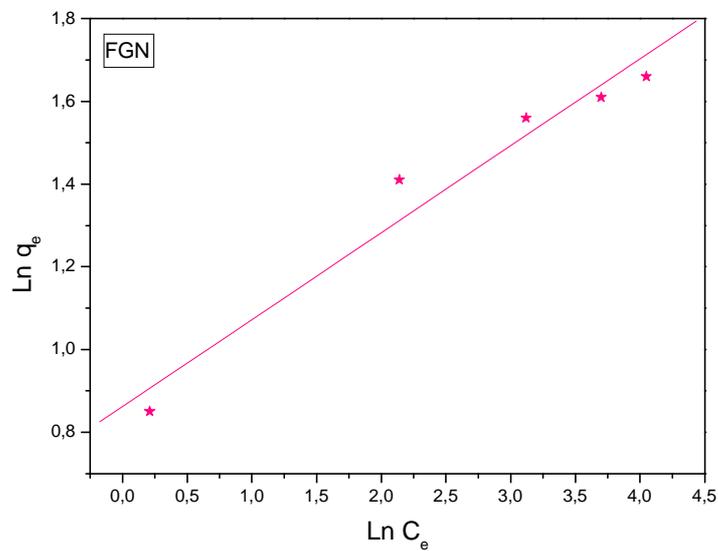


Figure 37 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Freundlich (FGN)
(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

Le tableau 13 regroupe les valeurs des paramètres de Freundlich pour FFB, FGB, FFN et FGN.

Tableau 13 : Valeurs des paramètres de Freundlich pour les différents adsorbants.

Fraction	Paramètre	Valeur
FFB	R^2	0,9161
	K_F (L/mg)	12
	n	10,08
	1/n	0,09
	SD	0,081
	RMSE	1,729
FGB	R^2	0,721
	K_F (L/mg)	7,91
	n	2,87
	1/n	0,34
	SD	0,478
	RMSE	2,83
FFN	R^2	0,8777
	K_F (L/mg)	9,01
	n	2,99
	1/n	0,33
	SD	0,335
	RMSE	3,813
FGN	R^2	0,9583
	K_F (L/mg)	2,36
	n	4,75
	1/n	0,21
	SD	0,078
	RMSE	0,294

La valeur du paramètre de Freundlich $1/n$ égale à 0,09 \ll 1 dans le cas de la FFB, l'isotherme est donc de type H. Pour les deux fractions du phosphate noir et la grossière du beige, les valeurs du paramètre $1/n$ sont inférieures à 1, les isothermes sont alors du type L.

La modélisation des résultats expérimentaux montre une bonne concordance avec le modèle de Freundlich vu les valeurs assez élevées de R^2 et les erreurs faibles.

II.2.8.3. Modèle de Temkin

Les figures suivantes (38 à 41) montrent la linéarisation des données expérimentales selon le modèle de Temkin.

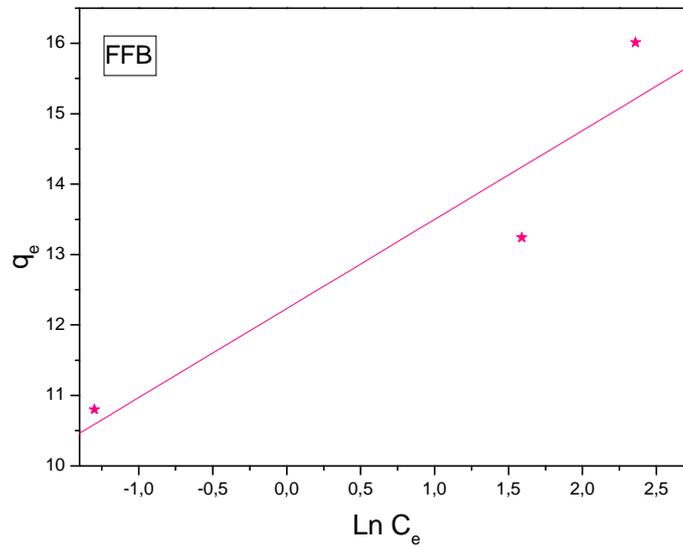


Figure 38 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FFB)
(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

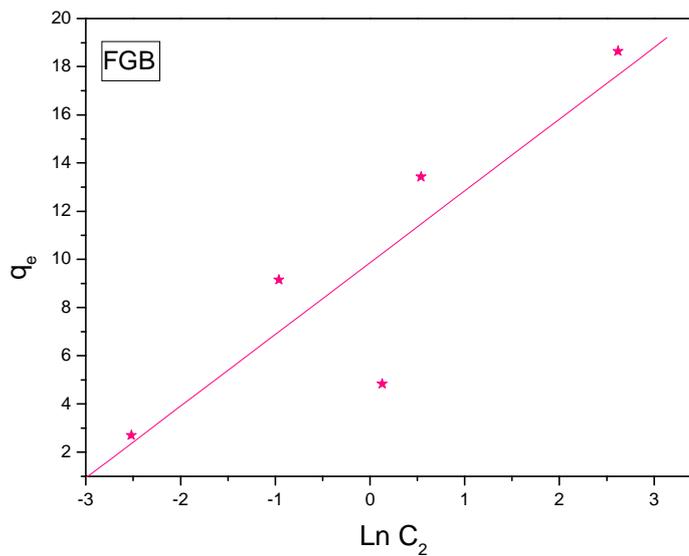


Figure 39 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FGB)
(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

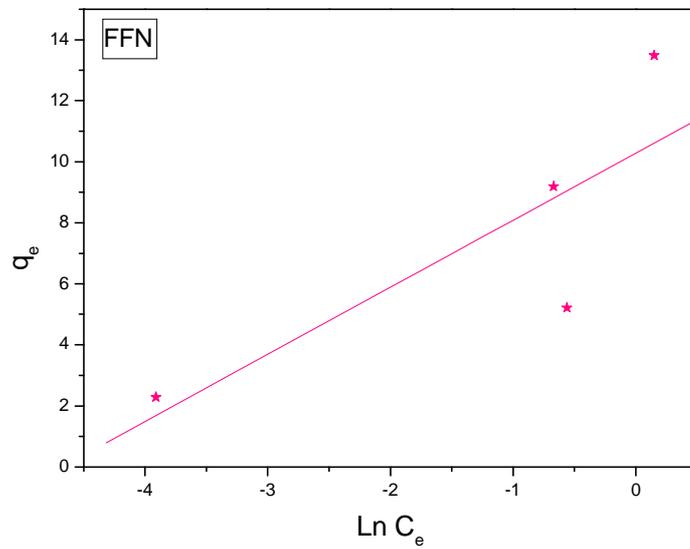


Figure 40 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FFN)
(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

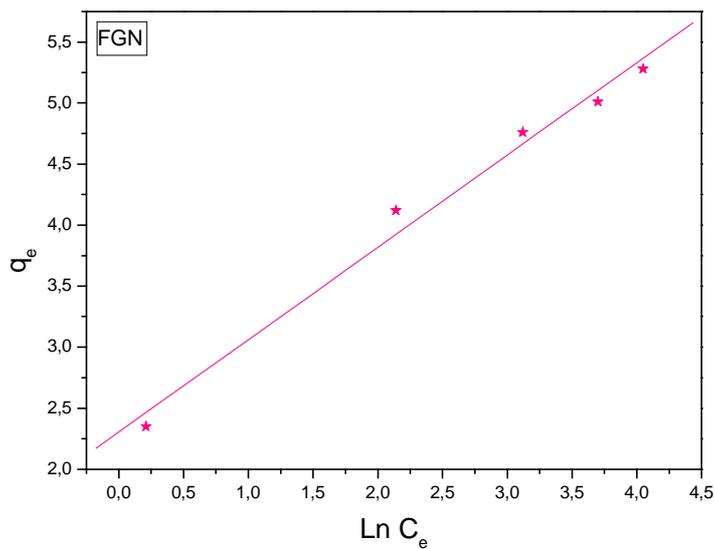


Figure 41 : Modélisation des résultats expérimentaux selon le modèle de Temkin (FGN)
(pH=6 ; m=0,2g ; V=50mL ; T=25°C ; ω =300tr/min).

Le tableau 14 regroupe les valeurs des paramètres de Temkin pour FFB, FGB, FFN et FGN.

Tableau 14 : Valeurs des paramètres du modèle de Temkin les différents adsorbants.

Fraction	Paramètre	Valeur
FFB	R^2	0,8764
	$\ln K_T$	9,67
	$B_T \ln K_T$	12,233
	SD	1 ,296
	RMSE	1,301
FGB	R^2	0,8764
	$\ln K_T$	9,67
	$B_T \ln K_T$	12,233
	SD	1 ,296
	RMSE	1,301
FFN	R^2	0,8472
	$\ln K_T$	4,26
	$B_T \ln K_T$	10,994
	SD	3,426
	RMSE	3,605
FGN	R^2	0,986
	$\ln K_T$	3,04
	$B_T \ln K_T$	2,304
	SD	0,160
	RMSE	0,160

Les valeurs de RMSE et SD élevées, montrent que le processus d'adsorption n'est pas régit par le modèle de Temkin.

Par conséquent, le procédé d'adsorption du Rouge Sandocryl sur les phosphates est mieux représenté par les modèles de Langmuir et Freundlich.

II.2.8.4. Comparaison des trois modèles

Les figures 42 à 45 représentent les courbes théoriques des trois modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux.

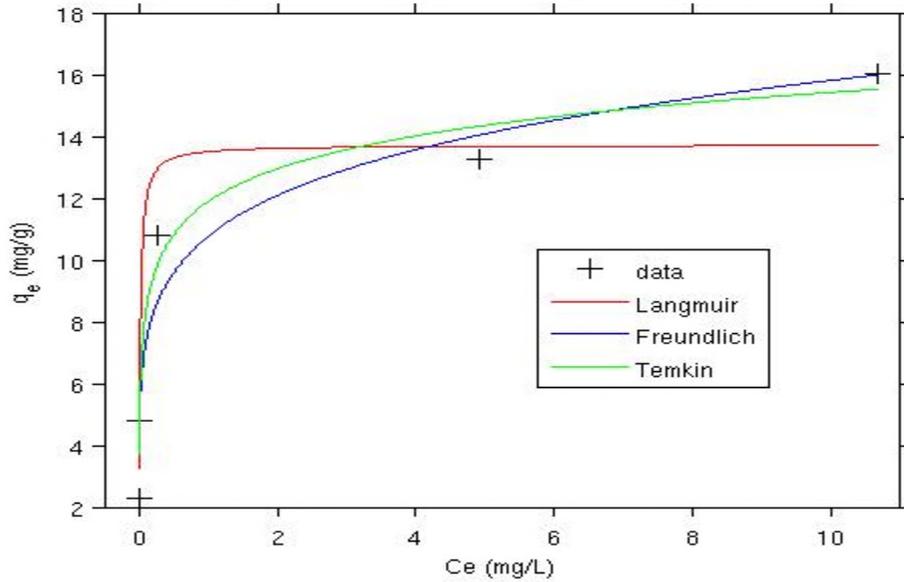


Figure 42 : Comparaison des trois modèles d’isotherme d’adsorption du RS sur FFB avec les points expérimentaux.

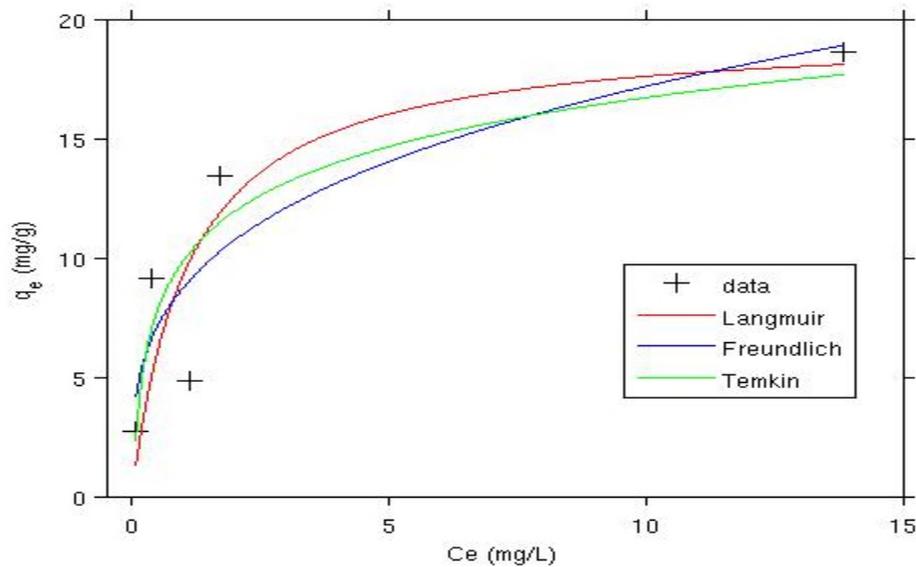


Figure 43 : Comparaison des trois modèles d’isotherme d’adsorption du RS sur FGB avec les points expérimentaux.

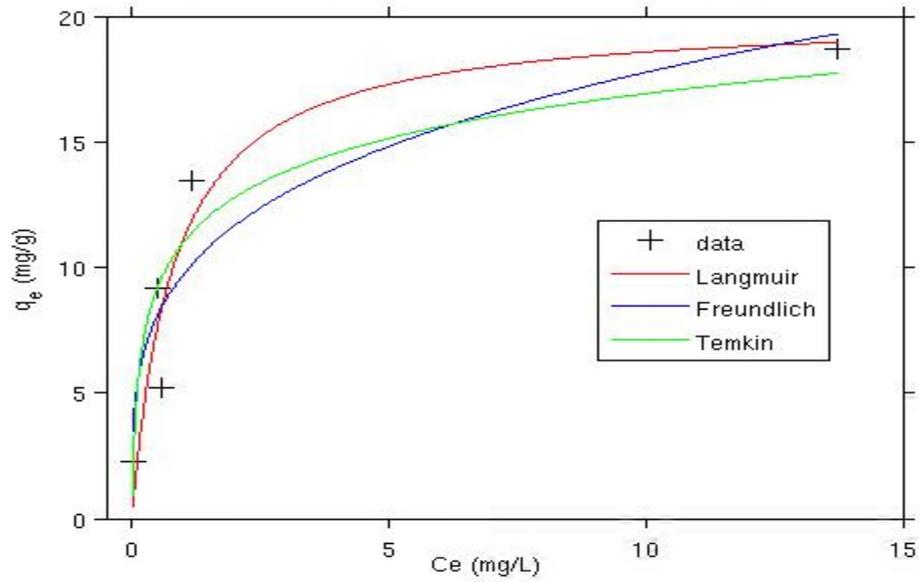


Figure 44 : Comparaison des trois modèles d’isotherme d’adsorption du RS sur FFN avec les points expérimentaux.

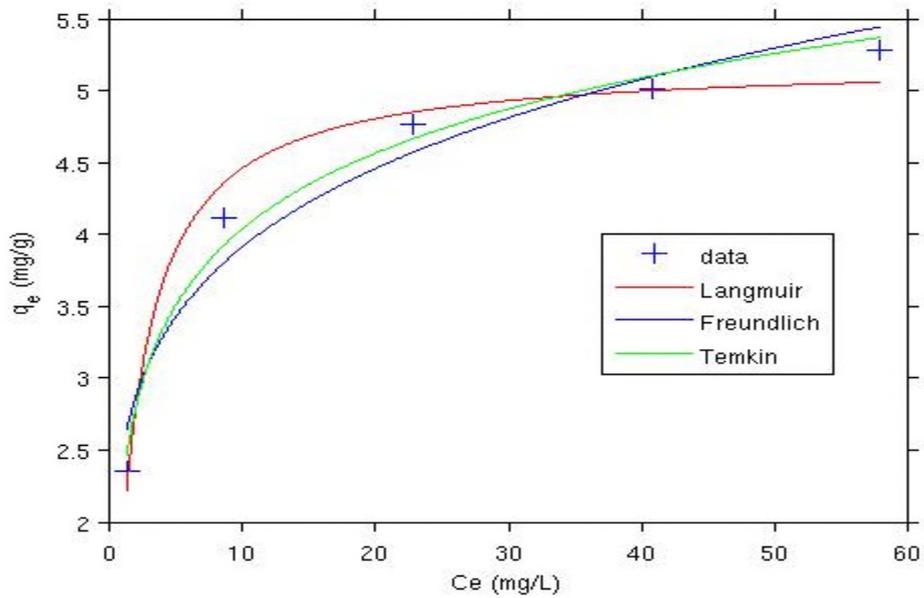


Figure 45 : Comparaison des trois modèles d’isotherme d’adsorption du RS sur FGN avec les points expérimentaux.

Les figures 42 à 45 confirment les résultats trouvés précédemment.

II.2.9. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte de la cinétique d'adsorption, les plus couramment utilisés sont : le modèle cinétique de premier ordre, de second ordre et la diffusion intraparticulaire.

II.2.9.1. Modèle cinétique de premier ordre

La modélisation des résultats d'adsorption du rouge sandocryl sur les quatre phosphates par le modèle cinétique de premier ordre sont représentés sur les figures 46 à 49.

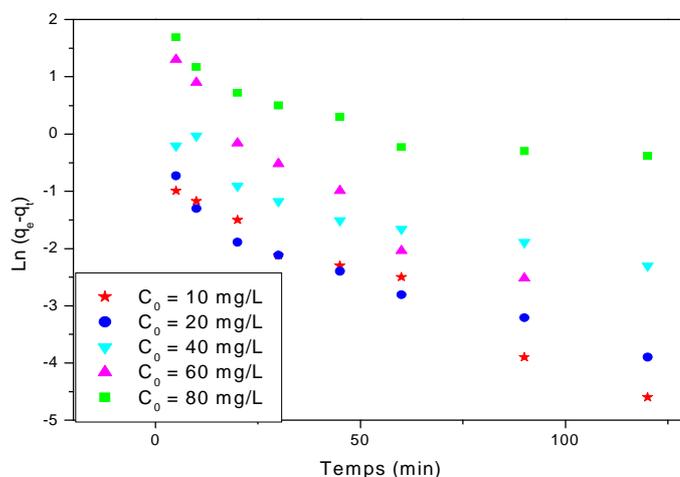


Figure 46 : Représentation du modèle cinétique de ‘premier ordre’ (FFB)

($m=0,2g$; $V=50mL$; $\omega=300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

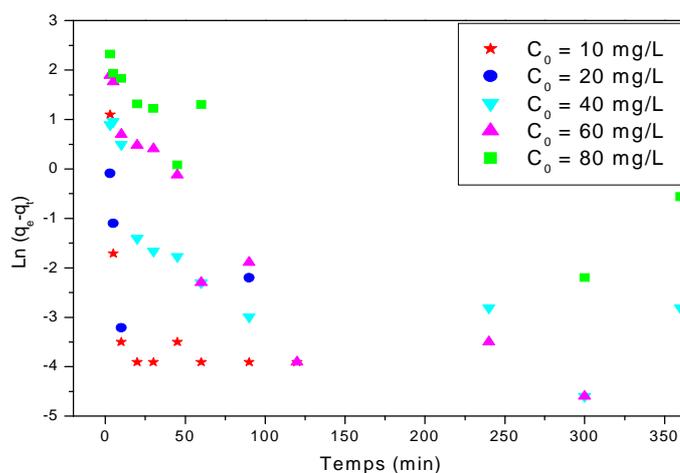


Figure 47 : Représentation du modèle cinétique de ‘premier ordre’ (FGB)

($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega=300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

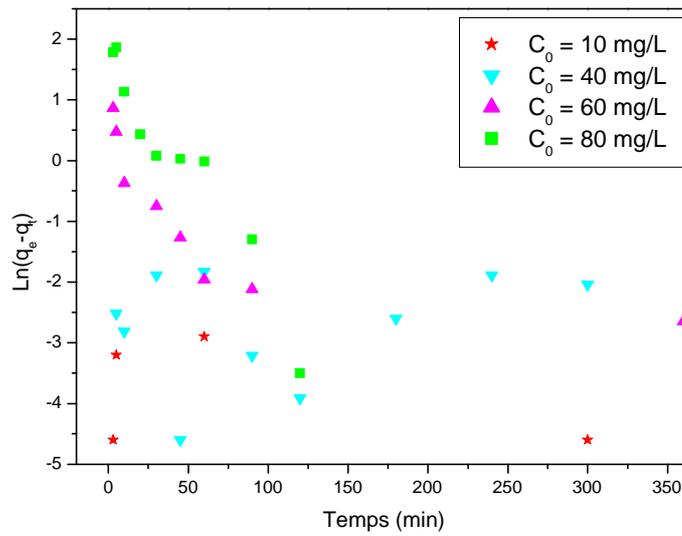


Figure 48 : Représentation du modèle cinétique de ‘premier ordre’ (FFN) ($m=0,2\text{g}$; $V=50\text{ml}$; $\omega =300\text{tr/min}$; $\text{pH}= 6$ et à $T=25^\circ\text{C}$).

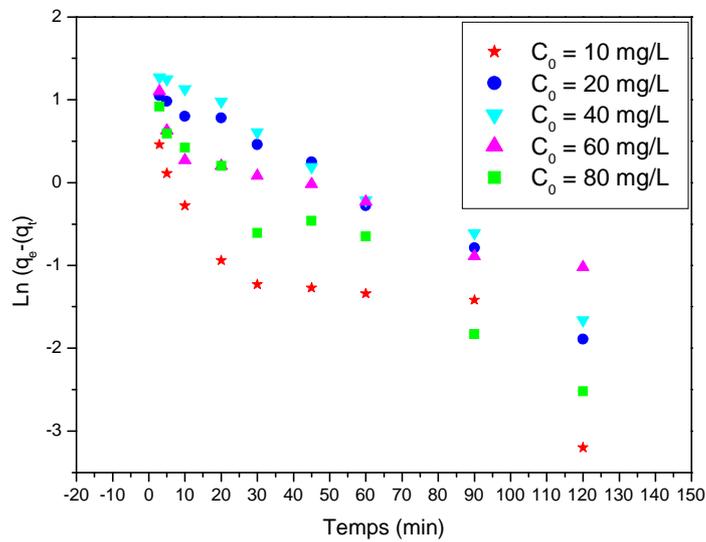


Figure 49 : Représentation du modèle cinétique de ‘premier ordre’ (FGN) ($m=0,2\text{g}$; $V=50\text{ml}$; $\omega =300\text{tr/min}$; $\text{pH}= 6$ et à $T=25^\circ\text{C}$).

Nous donnons dans le tableau 15 les valeurs des paramètres de la cinétique de premier ordre.

Tableau 15 : Les valeurs des paramètres de la cinétique de premier ordre.

	C_0 (mg/L)	K_1 (min^{-1})	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
FFB	10	0,0313	2,29	0,4	0,9826
	20	0,0243	4,8	0,32	0,9273
	40	0,0196	10,8	0,79	0,8228
	60	0,0456	13,24	3,27	0,9373
	80	0,0164	16,01	3,35	0,7965
FGB	10	0,0155	2,70	0,074	0,3447
	20	0,0108	4,83	0,287	0,1143
	40	0,0106	9,15	0,658	0,5814
	60	0,0204	13,43	2,015	0,7654
	80	0,009	18,65	5,153	0,7312
FFN	10	0,0029	2,28	0,0286	0,9826
	20	/	5,21	/	0,9273
	40	-0,0039	9,12	0,0371	0,8228
	60	0,0076	13,48	0,6707	0,9373
	80	0,0274	18,68	2,0727	0,7965
FGN	10	0,024	2,35	1,009	0,8354
	20	0,0241	4,12	3,275	0,9855
	40	0,0245	4,76	3,93	0,989
	60	0,0156	5,01	1,967	0,8929
	80	0,0274	5,28	2,072	0,959

Malgré les valeurs assez élevés du coefficient de corrélation, nous remarquons que le modèle cinétique de premier ordre n'est pas adapté pour la cinétique de cette adsorption compte tenu de l'écart important entre q_e expérimentale et q_e calculée.

II.2.9.2. Modèle cinétique de second ordre

La linéarisation des résultats d'adsorption du rouge sandocryl sur les différents phosphates selon le modèle cinétique de second ordre sont représentées sur les figures 50 à 53.

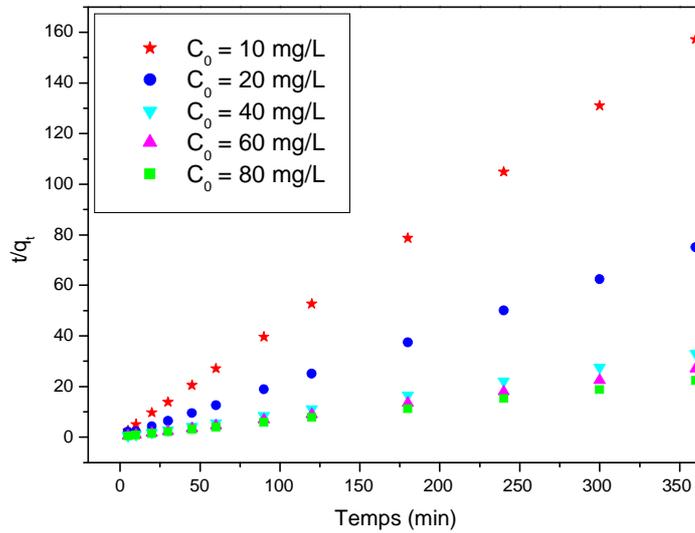


Figure 50 : Représentation du modèle cinétique de ‘second ordre’ (FFB) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega=300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

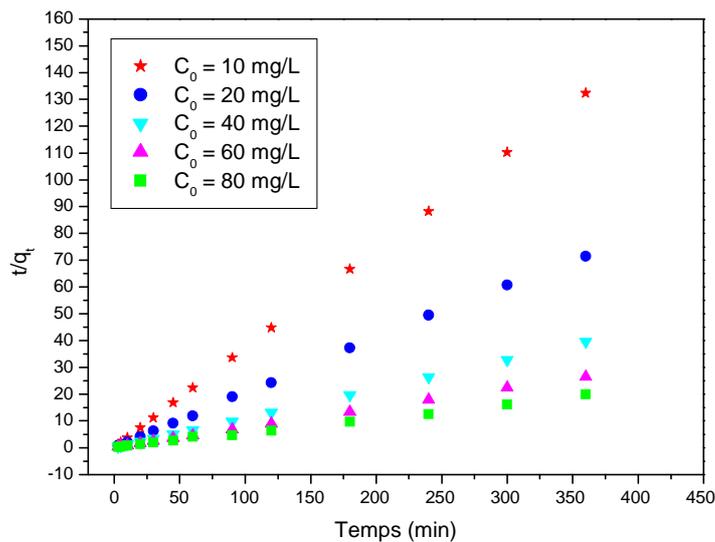


Figure 51 : Représentation du modèle cinétique de ‘second ordre’ (FGB) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega=300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

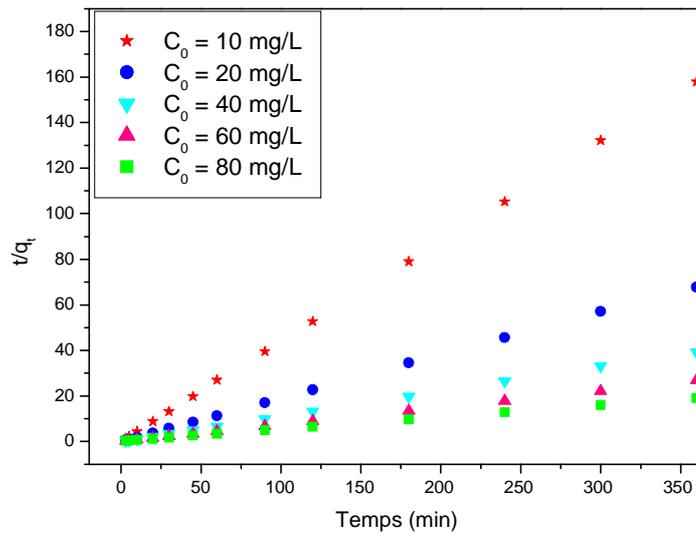


Figure 52 : Représentation du modèle cinétique de ‘second ordre’ (FFN) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega =300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

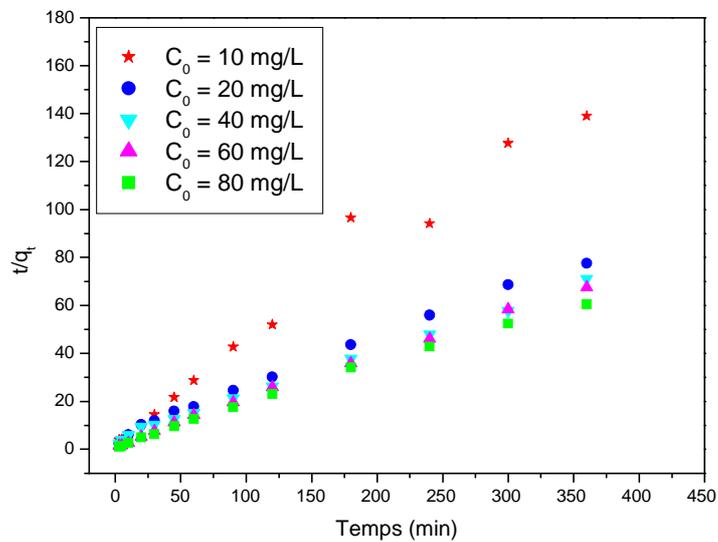


Figure 53 : Représentation du modèle cinétique de ‘second ordre’ (FGN) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega =300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de second ordre sont rapportées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de second ordre.

	C_0 (mg/L)	K_2 (min^{-1})	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
FFB	10	0,25	2,29	2,3	1
	20	0,28	4,8	4,8	1
	40	0,06	10,8	10,9	1
	60	0,04	13,24	13,40	1
	80	0,01	16,01	16,18	0,9997
FGB	10	0,4938	2,70	2,72	1
	20	0,1641	4,83	4,96	0,9995
	40	0,108	9,15	9,14	1
	60	0,023	13,43	13,66	0,9999
	80	0,014	18,65	18,72	0,9977
FFN	10	4,57	2,28	2,27	1
	20	1,52	5,21	5,28	0,9999
	40	0,027	9,12	9,10	0,9848
	60	0,13	13,48	13,51	1
	80	0,02	18,68	18,97	1
FGN	10	0,04	2,35	2,55	0,9956
	20	0,009	4,12	4,76	0,9959
	40	0,008	4,76	5,44	0,9977
	60	0,017	5,01	5,37	0,9981
	80	0,016	5,28	5,92	0,9971

Nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique de la réaction d'adsorption du RS sur les différents types de phosphate puisque les coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même, les valeurs de q_e expérimentales sont presque identiques à celles calculées.

II.2.9.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

L'étude du Modèle de diffusion intraparticulaire est définie par le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont représentés sur les figures 54 à 57.

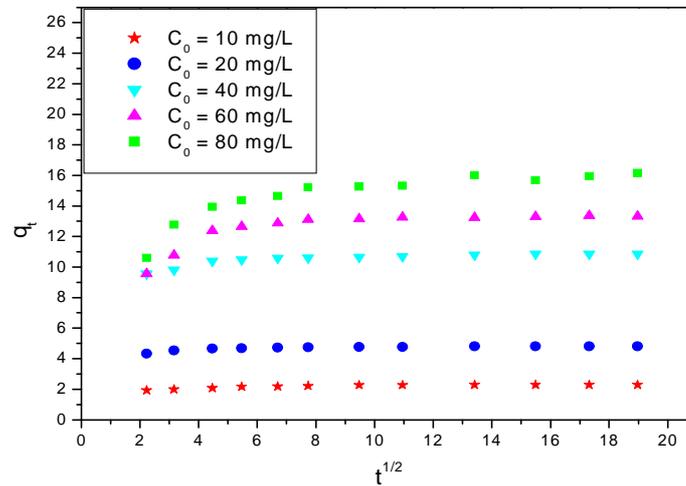


Figure 54 : Représentation du modèle cinétique de ‘diffusion intraparticulaire’ (FFB) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega =300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

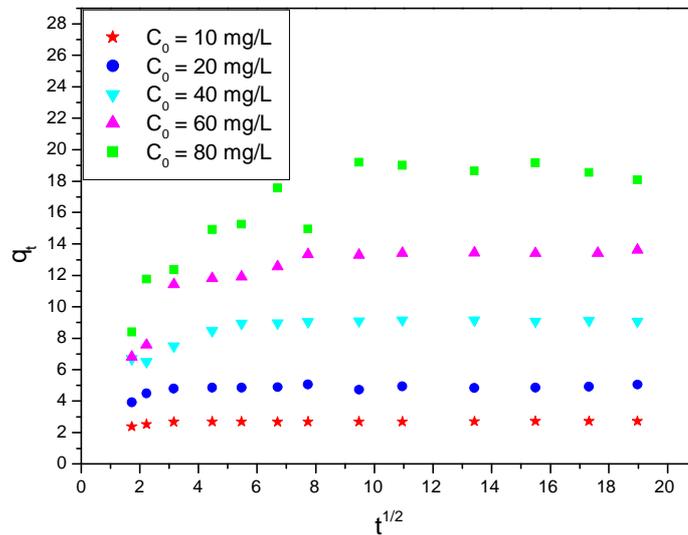


Figure 55 : Représentation du modèle cinétique de ‘diffusion intraparticulaire’ (FGB) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega =300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^\circ C$).

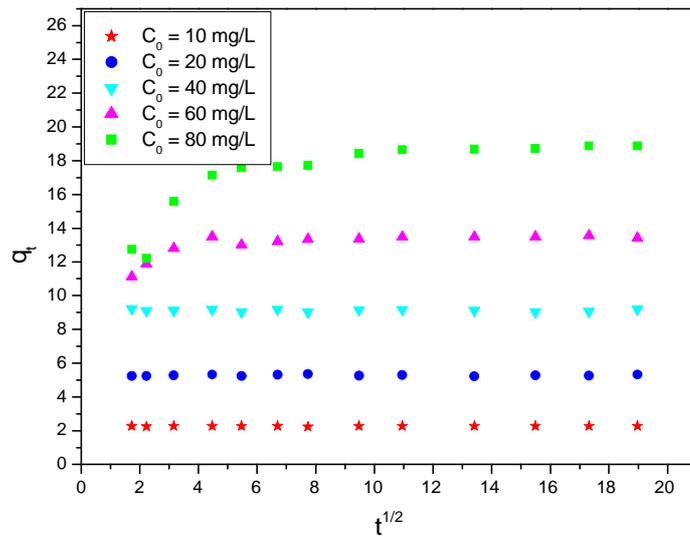


Figure 56 : Représentation du modèle cinétique de ‘diffusion intraparticulaire’(FFN) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega =300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^{\circ}C$).

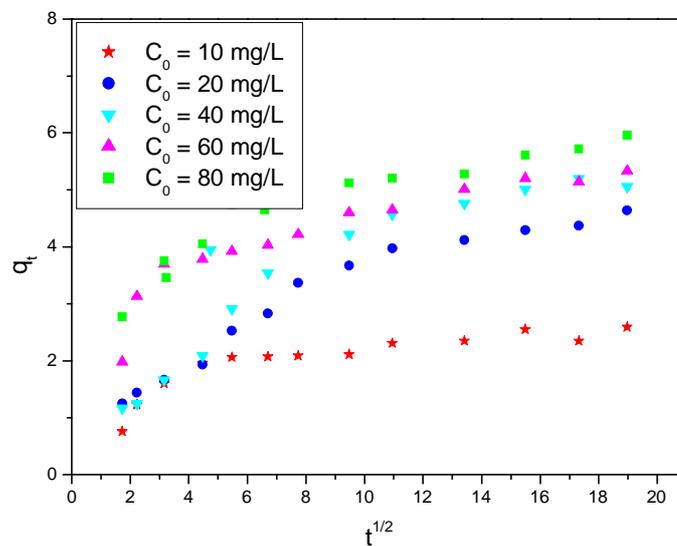


Figure 57 : Représentation du modèle cinétique de ‘diffusion intraparticulaire’(FGN) ($m=0,2g$; $V=50ml$; $\omega =300tr/min$; $pH= 6$ et à $T=25^{\circ}C$).

D’après le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes concentrations initiales, il paraît évident que quelle que soit la concentration initiale en colorant, le processus d’adsorption se déroule en deux étapes, la première portion correspond à la diffusion de

l'adsorbat à travers la couche limite entourant les particules de phosphate pendant un temps très court. Quant à la deuxième, elle correspond à la diffusion intraparticulaire qui se fait graduellement tout le reste du temps. Ces droites ont permis de calculer les constantes de vitesse correspondant à la diffusion à travers la couche limite (K_{d1}) et à la diffusion intraparticulaire (K_{d2}).

Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire sont rapportées dans le tableau 17.

Tableau 17 : Les valeurs des constantes du modèle de diffusion intraparticulaire.

	C (mg/L)	$K_{d1}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2})$	R^2	$K_{d2}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{1/2})$	R^2
FFB	10	0,6695	0,932	0,051	0,9017
	20	1,5258	0,9391	0,0823	0,8633
	40	3,3271	0,9303	0,1553	0,7685
	60	3,5684	0,9655	0,4597	0,7991
	80	4,1708	0,9832	0,4952	0,9436
FGB	10	1,1922	0,9739	0,0266	0,4652
	20	2,0822	0,9907	0,0732	0,6768
	40	3,1681	0,9446	0,5631	0,8912
	60	3,5334	0,985	0,9087	0,6633
	80	5,1668	0,9958	1,2985	0,9677
FFN	10	1,0842	0,9494	0,0052	0,0252
	20	2,5209	0,9544	0,0069	0,4666
	40	4,409	0,9495	0,0134	0,446
	60	5,6075	0,9752	0,254	0,5342
	80	5,9612	0,9374	1,1296	0,7667
FGN	10	0,5225	0,9704	0,1889	0,854
	20	0,5905	0,9752	0,297	0,901
	40	0,6656	0,9916	0,5173	0,9796
	60	1,3365	0,9757	0,8082	0,1763
	80	1,5644	0,9993	1,5644	0,9993

Les figures 54 à 57 représentent trois segments de droites pour chaque concentration. Le premier est relatif à la diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite entourant les particules d'adsorbant, le second correspond à la diffusion intraparticulaire, tandis que le troisième correspond à l'établissement de l'équilibre. Les constantes de vitesse K_{d1} , sont supérieures à K_{d2} , ce qui indique que la diffusion intraparticulaire est celle qui contrôle la cinétique d'adsorption.

II.2.10. Isotherme d'adsorption

II.2.10.1. Type d'isotherme

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $q_e=f(C_e)$ et sont respectivement la quantité de colorant adsorbée en mg par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de ce colorant.

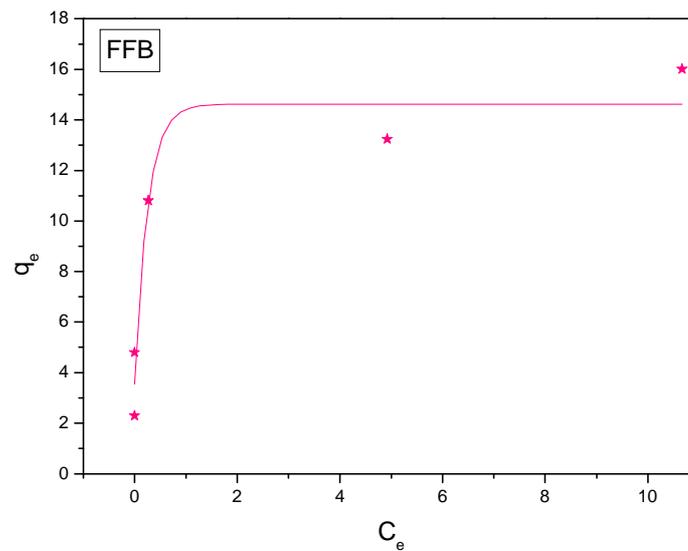


Figure 58 : Isotherme d'adsorption du rouge sandocryl sur (FFB)

($m=0,2g$; $V=50mL$; $\omega =300tr/min$; $t_{eq}=180min$).

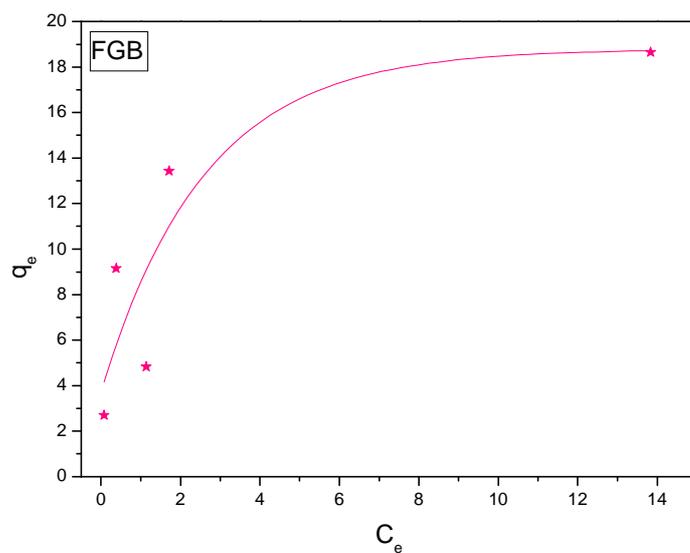


Figure 59 : Isotherme d'adsorption du rouge sandocryl sur (FGB)
($m=0,2g$; $V=50mL$; $\omega =300tr/min$; $t_{eq}=180min$).

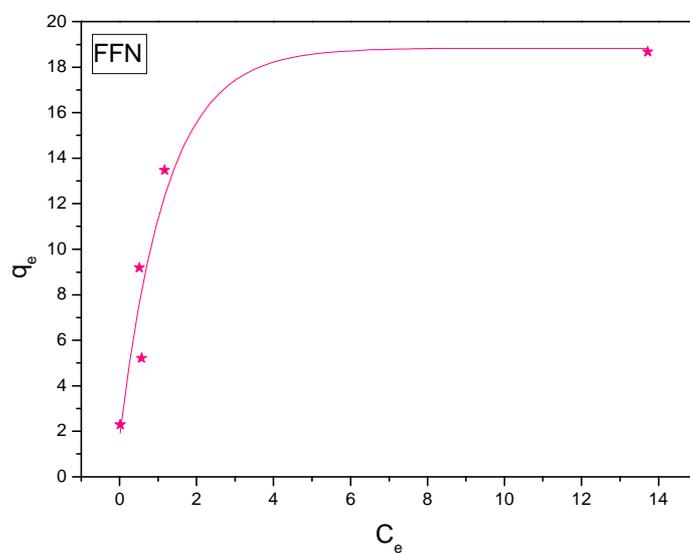


Figure 60 : Isotherme d'adsorption du rouge sandocryl sur (FFN)
($m=0,2g$; $V=50mL$; $\omega =300tr/min$; $t_{eq}=180min$).

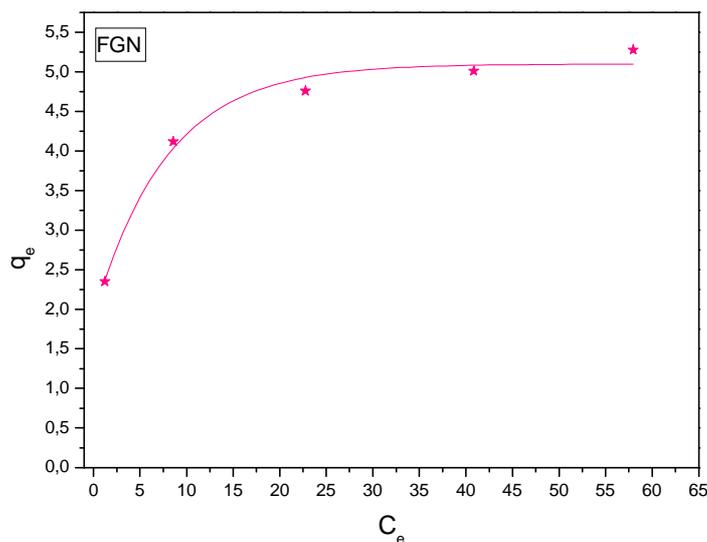


Figure 61 : Isotherme d'adsorption du rouge sandocryl sur (FGN)
($m=0,2g$; $V=50mL$; $\omega=300tr/min$; $t_{eq}=180min$).

Les résultats pour la FFB montrent que l'isotherme est de classe H, qui correspond à la classification de Gilles et al. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [23].

Par contre pour les FGB, FFN et FGN l'isotherme est de classe L qui présente, à faibles concentrations en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption [23].

Le modèle de Langmuir indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [24]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [25].

CONCLUSION

Au terme de notre travail relatif à l'élimination d'un colorant textile cationique Rouge Sandocryl présent dans les eaux teinturières par les phosphates beige et noir issus de la région de Djebel Onk.

L'ensemble des résultats obtenus a montré que :

- Les différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF et BET) utilisées pour caractériser les divers échantillons étudiés ont permis d'aboutir aux résultats suivants :
 - La caractérisation par diffraction des rayons X a montré la composition minéralogique des différents adsorbants :
Le phosphate beige contient principalement de la dolomite, hydroxylapatite et la fluorapatite. En revanche, le phosphate noir contient uniquement de la dolomite comme élément principal.
 - L'analyse par spectrométrie Infrarouge, effectuée sur les différents phosphates a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxydes OH⁻ de l'apatite.
 - La méthode BET a montré que La forme des isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les adsorbants étudiés s'apparentent au type II de la classification de l'I.U.P.A.C en raison de l'absence de palier de saturation aux grandes pressions relatives qui caractérise la forme des isothermes de type IV. La boucle d'hystérésis observée d'après ces isothermes semble qu'elle est de type H₃ qui est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- Les tests d'adsorption nous ont permis d'une part de déterminer le meilleur adsorbant ainsi que les conditions optimales quant à l'élimination du colorant.
 - La fixation du colorant sur les phosphates est sensiblement affectée par le type ainsi que la fraction de phosphate. En effet, l'élimination du colorant est mieux assurée par le phosphate beige que le noir et par la fraction fine que la grossière.

Conclusion

- L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre pour chaque adsorbant qui est d'environ 20 min pour la fraction fine beige, 30 min pour les fractions grossière beige et fine noire et de 120 min pour la fraction grossière noir.
- L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du rouge sandocryl par les différents phosphates a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux de décoloration maximal sont :
 - Concentration de la suspension en phosphate $R=8$ g/L ;
 - pH de la solution = 6
 - Vitesse d'agitation $\omega=300$ tr/min ;
 - Température du milieu réactionnel $T=68^{\circ}\text{C}$.

La modélisation des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation proche ou égal à 1 pour le modèle de second ordre pour tous les phosphates, ce qui signifie que l'adsorption est régie par ce modèle.

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

Les valeurs des ΔH calculés sont inférieurs à 50KJ/mol , montrent que l'adsorption est endothermique et de nature physique.

Les signes négatifs des ΔG évoquent la nature spontanée du processus d'adsorption.

En guise de perspective, la capacité d'adsorption du rouge sandocryl par les différentes fractions phosphatées peut être augmentée, en activant soit chimiquement, soit thermiquement notre adsorbant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] RAVIKUMARK, DEEBIKAB, BALUK, « Decolorization of aqueous dye solution by novel adsorbent: Application of designs and surface plots for the optimization and regression analysis», *Journal of Hazardous Materials B*, 122p, (2005).
- [2] A. ELABED, « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide sulfurique», Thèse doctorat, Université Mohammed V-AGDAL Rabat, Maroc, (2007).
- [3] J. REUNGOAT, « Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels», Thèse doctorat, Université de Toulouse, France, (2007).
- [4] 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*, vol 289, (2005).
- [5] C. H. WENG, C. Z. TSAI, S. H. CHUA, Y. C. SHARMA, «Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay, *Separation and Purification Technology*», vol 54, (2007).
- [6] N.HAMOUDA, I.ZOUARI, A.GANNOUNI, A.BELLAGI, «Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé», *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, (2007).
- [7] JULIEN REUNGOAT, «Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone, Application au traitement d'effluents aqueux industriels », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, (2007).
- [8] F. PAGNANELLI, S. MAINELLI, F. VEGLIO, L. TORO, «Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling», *Chem. Eng. Sci*, vol 58, pp 4409-4717, (2003).
- [9] M.A. FARAJZADEH, A.B. MONJI, «Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations», *Sep. Purif. Technol*, vol 38, pp 197-207, (2004).

Références bibliographiques

- [10] T.K. NAIYA, P. CHOWDHURY, A.K. BHATTACHARYA, S.K. DAS, «Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd(II) ions from aqueous solutions», Chem. Eng. J, vol 148, pp 68-79, (2009).
- [11] S, KENNOUCHE, « Adsorption des acides aminés par les phosphates de calcium carbonatés de gisements de Djebel Onk », Mémoire de Magister, l'Université de Bejaia, (2008).
- [12] N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNAH, L. LAANAB, Y. AIT ICHOU, «Removal of textile dyes from aqueous solutions by naturel phosphate as new adsorbent», Science Direct El Sevier, Desalination, vol 235, pp 264-275, (2009).
- [13] GOMEZ DEL RIO, J.A, MORANDO, P.J, CICERONE, D.S, «Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite,Part», I. Batch experiments. J. Environ. Manage, vol 71, pp 169-177, (2004).
- [14] M.A.ROLANDO, R.MALHERBE, «Adsorption and diffusion in nanoporous materials», Edition CRC Press, Taylor et Francis Groupe, (2007).
- [15] V.CHATAIN, « Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'arsenic et d'autre constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère», Thèse de doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, France, (2004).
- [16] S.COMPE, «Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité étude de l'hydrophile de surface de solide, divisés et des limites de la technique», Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2004).
- [17] M.A.SLASLI, «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: approches théorique et expérimentale», Thèse de doctorat, l'université de Neuchâtel, (2002).
- [18] Z.MEHDI, « Etude phénoménologique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile», Mémoire de magistère, l'université d'Annaba, (2003).

Références bibliographiques

- [19] A.TALIDI, « Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de Doctorat, l'université Mohammed V Agdal Rabat, Maroc, (2006).
- [20] I. I. SALAM, T. J. BANDOZ, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon», Journal of Colloid and Interface Science, vol 264, pp 37-312, (2005).
- [21] M. BAGANE, «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption », Annal de Chimie Paris, France, (2000).
- [22] M.O.S.O. KANKOU, «Vulnérabilités, des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – étude en laboratoire du comportement de deux pesticides », Thèse de Doctorat, l'université de Limoges, vol 47, (2004).
- [23] C.H.GILES, D.SMITH, Journal of Colloid and Interface Science, vol 47, pp 755-765, (1974).
- [24] EDELINE F, « L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux » Ed.Cebedoc sprl, Liège, (1998).
- [25] LIMOSIN G, BARTHESE V. et KRIMISSA M, «Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling anec measurement» Applied Geochemistry, vol 22, pp 275-294, (2007).
- [26] A.DABROWSKI et al, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review», Chemosphere, vol 58, pp 1049-1070, (2005).
- [27] R.E.TREYBAL, «Mass transfer operation», 3éme edition, Mcgraw-Hill BOOK Company.
- [28] P. MOLLE, «Filtres plantes de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore», Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, France, (2003).

Références bibliographiques

- [29] Y. S. Al - DEGS et al, «Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies», Water Research, vol 40, pp 2645-2658, (2006).
- [30] KAVITHA.D, NAMASIVAYAM.C, «Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon», Bioresource Technology, vol 98, pp 1208-1217, (2007).
- [31] E. L. COCHRANE et al, «A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media», Journal of Hazardous Materials, (2006).
- [32] F. A. BATZIAS, D. k. SIDIRAS, «Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems », Bioresource Technology, (2007).
- [33] V.C. SRIVASTAVA et al, «Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics», colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects, vol 272, pp 89-104, (2006).
- [34] S.H. LIN, R. S. JUANG, «Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite», Journal of Hazardous Materials B, vol 92, pp315-326, (2002).
- [35] Y. ÖNAL, C. AKMILK. BACAR, C.SARICI. OZDEMIR, «Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon», Journal of Hazardous Materials, vol 146, pp 194-203, (2007).
- [36] V. SMIRNOV, « Géologie des minéraux utiles», Edition Mir Moscow, Russie, (1988).
- [37] BLIEFERT C, PERRAUD R, «Chimie de l'environnement», De Boeck, France, (2001).
- [38] Mme MALEK Née BENABDESLAM N, «Influence de la matière organique du phosphate noir de Djebel-Onk (Tebessa-Algérie) sur le procédé de traitement», Thèse de Doctorat, Université A.Mira-Bejaia, (2007).
- [39] ROGER GERVY, « les phosphates et l'agriculture», Edition Dunod, Paris, 293p, (1970).

Références bibliographiques

- [40] N. BEZZI, «Gestion de la qualité et valorisation des minerais de Djebel Onk-Tébessa », Thèse doctorat université Ferhat Abbas-Sétif, (2005).
- [41] D. MERABET, «Traitement du minerai de phosphate de Djebel Onk (Tébessa) par flottation », Projet de recherche, LTMGP Univ. A. Mira-Bejaia, (2008).
- [42] C. PAMEROL, Y. LAGABRIELLE et M. RENARD, « Eléments de géologie », Edition Dunod, 13ème édition, (2006).
- [43] I. COJAN, « Sédimentologie », Edition Dunod, Paris, 309p, (2006).
- [44] E. SAAIDI, « Traité de sédimentologie. Pétrographie, environnements sédimentaires », Edition Afrique Orient, (1991).
- [45] W. SCHUMNN, « Minéraux & roches ; Caractéristiques, gisements et utilisation », Edition Vigot, Paris, France, (2004).
- [46] NADJET HADJ SALAH, « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe », Thèse Doctorat, Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine (2012).
- [47] M. SLANSKY, « Géologie des phosphates sédimentaires », BRGM (1980).
- [48] J.GROLIER, A.FERNANDEZ, M. HUCHER, J. RISS, « Les propriétés physiques des roches: théories et modèles », Édition Masson Paris, France, (1991).
- [49] SHIGERU SUGIYAMA, «Approach using apatite to studies on energy and environment», Phosphorus research bulletin vol. 21, pp 1-8, (2007).
- [50] S. SEBTI, M. ZAHOUILY, H.B. LAZREK, « Les phosphates : nouvelle famille de catalyseurs très performants », vol 4, (2006).
- [51] T. IKHLEF, « Production d'acide phosphorique à partir des produits marchands des phosphates de Djebel Onk », Mémoire de Magister, université A. Mira-Bejaïa (2002).

Références bibliographiques

- [52] A-Z M. ABOUZEID, «Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview», *Int. J. Miner. Process*, vol 85, pp 59-84, (2008).
- [53] MASAYUKI OKAZAKI, «Specific physicochemical properties of apatite's and their application to biomaterials», *Phosphorous Research Bulletin Vol 20*, pp 25-32, (2006).
- [54] MASANOBU KAMITAKAHARA, CHIKARA OHTSUKI, «Apatite formation on CaO, SiO₂-based glass-ceramics in a simulated body fluid», *Phosphorus research bulletin vol 20*, pp 101-110, (2006).
- [55] S. SEBSADJI, K. CHOUICHA, A. BENAÏSSA, «La valorisation du phosphogypse dans le domaine des matériaux pour le bâtiment», *Vol 4*, (2006).
- [56] KACIMI, A. SIMON-MASSERON, A. GHOMARI, Z. DERRICHE, S.SALEM, «Valorization of phosphogypsum by using it in cement manufactory », *vol 4*, (2006).
- [57] N.BARKA, « L'élimination des colorants de synthèses par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », *Thèse de doctorat, l'université Ibn Zhor, Maroc*, (2008).
- [58] F.MALASH, M. IEL-KHAIARY, «Methylen blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol 348, pp 537-545, (2010).
- [59] *Archive de document de la FAO, Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe, département du développement durable*, (2008).
- [60] P. BLAZY, E.A. JDID, «Fragmentation appliquée aux minerais métalliques», *Techniques de l'ingénieur*, (2001).
- [61] C. CARDOT, « Les traitements de l'eau. Editions Ellipses », *Paris, France*, 92p, (1999).
- [62] R. BARACENE. M. PATRIAT, N. ELLOUZ, J-M. GAULIER, «Subsidence history in basins of northern Algeria», *Sedimentary Geology*, vol 159, pp 213-239, (2003).

Références bibliographiques

- [63] A. BENHASSEN, J. TRICHET, J-R DISNAR, H BELAYOUNI, « Étude de l'association organo-minéral (apatite-matière organique) dans des pellets phosphates, cas de bassin de Gafsa Mélaoui-Tunisie» C. R.Geoscience, vol 341, pp 319-326, (2009) .
- [64] N. BEZZI, D. MERABET, N. BENABDESLAM, H. ARKOUB, « Caractérisation physico-chimique du minerai de Bled-El Hadba, Djebel Onk-Tébessa Ann», Chim. Sci. Mat, vol 26, pp 5-23, (2001).
- [65] J. P. PRIAN, Ph. CORTIAL. BRGM, « Rapport d'expertise Géologique, Étude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk», vol 34,(1993).
- [66] F. HERNÁINZ, M. CALERO, G. BLÁZQUEZ, «Kinetic considerations in the flotation of phosphate ore, Advanced Powder Technol», Vol 16, N°4, pp 347-361, (2005).
- [67] PERRIN R, PIERRE S.J, « Chimie industrielle », Edition Dunod, 2eme édition, (1999).
- [68] ZAWLOTZKI GUIVARCH. E, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [69] CREPY M.N, « Dermatoses professionnelles aux colorants », Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [70] SWAMY. J «The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor», thèse doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [71] WELHAM A, «The theory of dyeing and the secret of life». J. Soc. Dyers Colour, vol 116, pp 140-143, (2000).
- [72] SERVAIS P. « La matière organique dans les milieux naturels », Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 49p, (1999).

Références bibliographiques

[73] A. ABOUZAIID, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile », Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, (2001).

[74] H. DESOILLE, J. SCHERRER, R. TRUHAUTER, « Précis de médecine du travail », 5ème Edition Masson, pp 838-845, (1987).

[75] C. BLIEFERT, R. PERRAUD, « Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets », Editions de boeck, Bruxelles, (2004).

[76] L. HANSSER, «Tartrazine on trial», Fd. Chem. Toxicol, vol 22, pp 1019-1026, (1984).

[77] T. NORSETH, «The carcinogenicity of chromium», Environ. Health prospect, vol 15, pp 265-270, (1981).

[78] H.M. ASFOUR, M.M. NASAR, N.G. PINTO, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». Langmuir, vol 15, pp 5997-6003,(1985).

[79] G. BRINGMANN, R. KUHN, Ges. Ing, vol 80, pp 115-120, (1959).

[80] V.J.P. POOTS, G. MCKAY, J.J. HEAL, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent II», J. Water Wood Research, vol 10, pp 926-935, (1978).

[81] T.E. TOOBY, P.A. HURSEY, J.S. ALABASER, «Chem. Ind», vol 12, pp 523, (1957).

[82] EASTON J.R, «The dye maker's view, in Colour in dyehouse effluent», P. Cooper, Editor, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England, vol 4, pp 9-21, (1995).

[83] ADOSINDA M, MARTINS M, NELSON L, SILVESTRE A. J.D, QUEIROZ M. J, «Comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes», Chemosphere, vol 52, pp 967-973, (2003).

[84] LOPEZ C, VALADE A. G, COMBOURIEU B, MIELGO I, BOUCHON B, LEMA J. M, «Mechanism of enzymatic degradation of the azo dye Orange II determined by ex situ 1H

Références bibliographiques

nuclear magnetic resonance and electrospray ionization-ion trap mass spectrometry», *Anal. Biochem*, vol 335, pp 135-149, (2004).

[85] TAYLOR J.S, JACOBS E.P, «Water treatment membrane processes», New York, McGraw-Hill, (1996).

[86] CALABRO V, PANTANO G, KANG R, MOLINARI R, DRIOLI E, «Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis», *Desalination*, vol 78, pp 257-277, (1990).

[87] PAPIĆ S, KOPRIVANAC N, BOŽIĆ A. L. C, «Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant», *Color Technol*, vol 116, pp 352-358, (2000).

[88] SKOOG, W.HOLLER, «chimie analytique », édition de boeck, 1231p.

[89] HELENE ANTAYA, «Électrofilage de complexes de polymères », thèse doctorat, université de Montreal, Canada, (2010).

[90] BAGHDAD, BENSTAALI, « Methodes et techniques d'analyses physique », 1^{ère} Edition, Paris, France, (2003).

[91] MARIE-ALINE MARTIN-DRUMEL, « Spectroscopie dans l'infrarouge lointain de molécules d'intérêt astrophysique », Thèse de doctorat, université de Paris Sud, France, (2012).

[92] SKOOG, HOLLER, NIEMAN, « principe d'analyse instrumentale », édition de boeck, 956p.

[93] M.HESSE, H.MEIER, B.ZEEH, « Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson, France, (1997).

[94] L.LIAN, L. GUO, C. GUO, «Adsorptions of congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite», *Journal of hazardous materials*, vol 161, (2009).

Références bibliographiques

[95] B.H. HAMEED, «Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dyes from aqueous solutions», Journal of hazardous materials, vol 161, (2009).

[96] Z. BOUBERKA, A. KHENIFI, F. SEKRANE, N. BETTAHAR, Z. DERICHE, «Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetylmethylammonium bromide», Chemical of engineering journal, vol 136, (2008).

[97] A.SAFA OZEAN, OZER GOK, ADNAN OCAN, «Adsorption of le ap (II) ions onto 8-hydroxy quinolone-immobilized bentonite», Journal of hazardous materials, (2009).

[98] HASNAIN. ISA M, LEE SIEWLANG, FARIDHA. A.H. ASAARI, HAMIDI. A. AZIZ, N. AZAM RAMLI, JAYA PAUL A. DHAS, «Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash, Dyes and pigments», vol. 74, n°.2, Paris, (2007).

ANNEXES

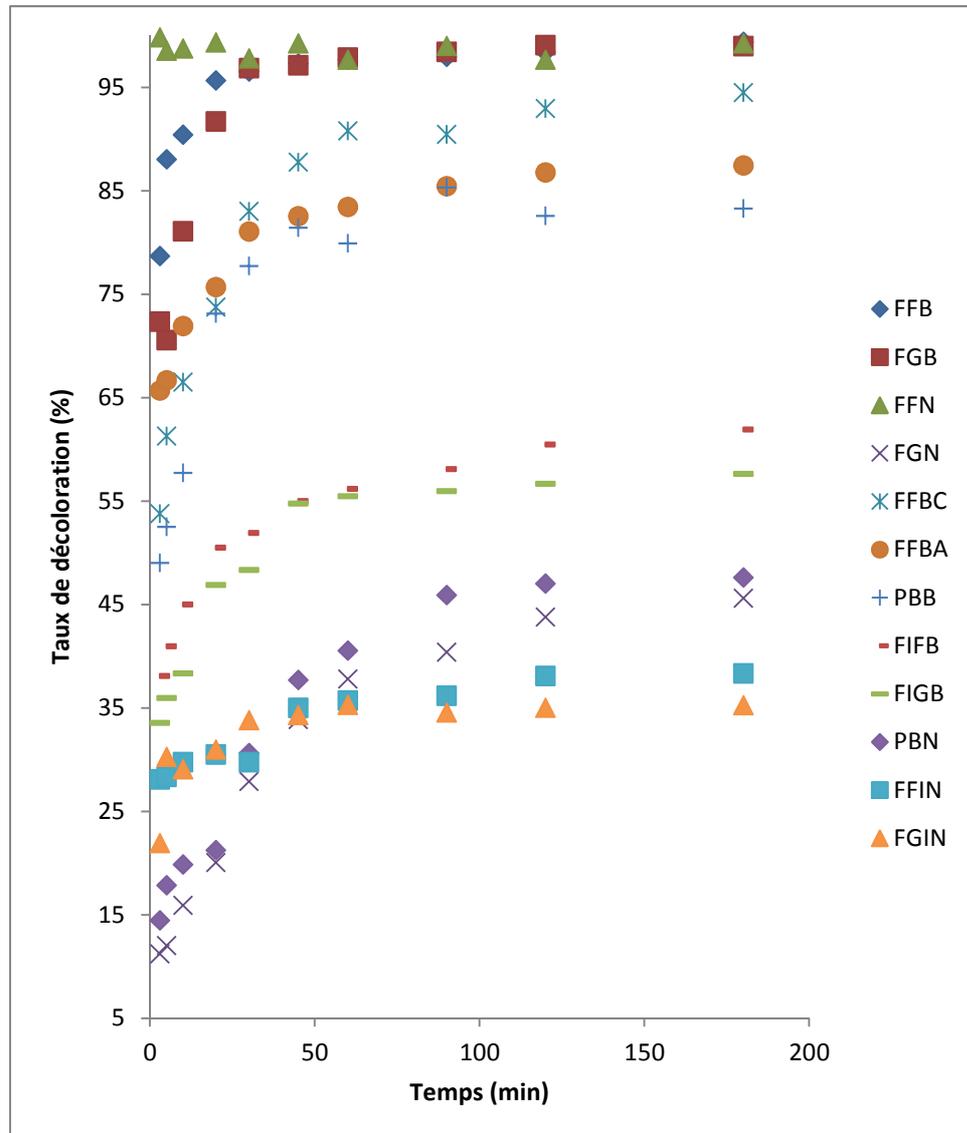


Figure I: Evolution du taux de décoloration de plusieurs types de phosphate en fonction de temps de contact ($m=0,2$ g ; $C=40$ mg/L ; $V=50$ ml ; $pH=6$; $w=300$ tr/min ; $T=25^{\circ}C$).

FFBA : fraction fine beige activé à $p=4$, $T=30$ min.

FFBC : fraction fine beige carbonisé à $400^{\circ}C$.

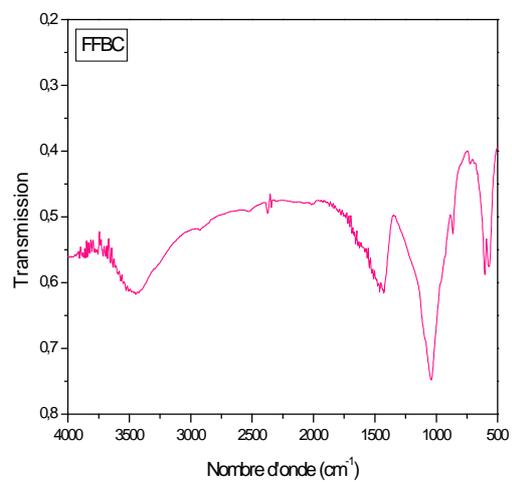


Figure II.a : Diffractogrammes des rayons X de FFBC.

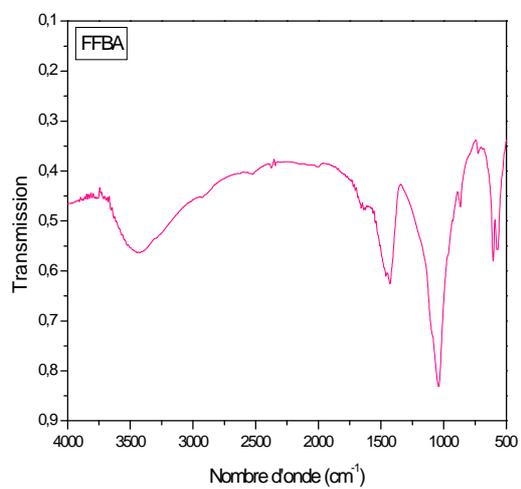


Figure II.b : Diffractogrammes des rayons X de FFBA.

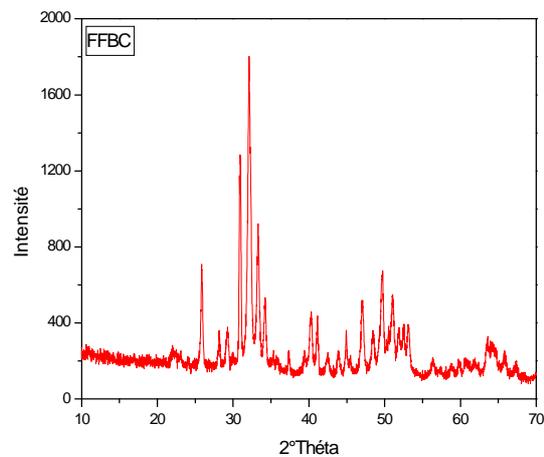


Figure III.b: Spectres infrarouge de FFBC.

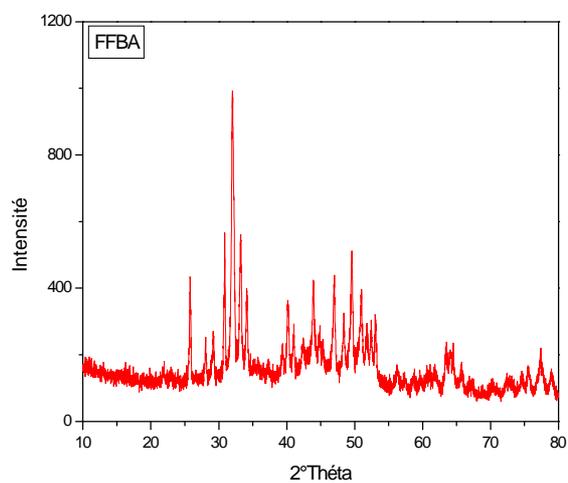


Figure III.c: Spectres infrarouge de FFBA.

Tableau I : Noms et formules chimiques des minéraux.

Nom	Formule chimique
Ankérite	$\text{Ca (Fe, Mg) (CO}_3)_2$
Calcite	CaCO_3
Carbonate-Fluorapatite	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_5 \text{CO}_3 \text{F}_{1.5} (\text{OH})_{0.5}$
Carbonate- Hydroxylapatite	$\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4)_3 (\text{CO}_3)_3 (\text{OH})_2$
Deerite	$\text{Fe}_6 (\text{Fe, Al})_3 \text{Si}_6 \text{O}_2 (\text{OH})_5$
Dolomite	$\text{CaMg (CO}_3)_2$
Dolomite, ferroan	$\text{Ca (Mg, Fe) (CO}_3)_2$
Fluorapatite	$\text{Ca}_5 \text{F(PO}_4)_3$
Hydroxylapatite	$\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 (\text{OH})$
Quartz	SiO_2

Résumé

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

Notre travail a consisté à faire une étude comparative de l'adsorption d'un colorant textile, le rouge sandocryl, entre les phosphates beige et noir provenant de la région de Djebel-Onk (Tébessa-Algérie).

L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du rouge sandocryl par les différents phosphates a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux de décoloration maximal sont : Concentration de la suspension en phosphate $R=8$ g/L ; pH de la solution de colorant = 6 ; Vitesse d'agitation $\omega=300$ tr/min ; Température du milieu réactionnel $T=68^{\circ}\text{C}$.

Les tests d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du colorant, par la fraction fine est supérieure à la fraction grossière et que le phosphate beige adsorbe mieux que le noir et ce qu'elle que soit la granulométrie.

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

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

Les valeurs des ΔH calculées sont inférieures à 50KJ/mol et positives, ce qui montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique.

Mots-clés: Adsorption, Phosphate, colorant textile.

Abstract

Dyes present in discharges from the textile industry represent a real danger to humans and the environment, because of their stability and low biodegradability.

Our objective was to make a comparative study of the adsorption of a textile dye, red sandocryl between beige and black phosphates from the region of Djebel Onk (Tebessa-Algeria).

The study of the influence of some parameters on the adsorption of red sandocryl by various phosphates capacity has shown that favorable conditions for obtaining a maximum degree of discoloration were: Concentration of the phosphate suspension $R = 8$ g / L; pH of the dye solution = 6; Stirring speed = 300 ω rev / min; Reaction temperature $T = 68^{\circ}\text{C}$.

The tests showed that the adsorption capacity of adsorption of the dye, by the fine fraction is greater than the coarse fraction and the beige phosphate adsorbs better than black and this whatever the grain size.

Modeling the experimental values by different kinetic models shown that the kinetics is governed by the second-order model.

From the values of the various parameters of mathematical models calculated, the results showed a good correlation between the experimental points and the values predicted by both Langmuir and Freundlich models.

ΔH calculated values are positive and less than 50KJ/mol, which shows that the adsorption is endothermic and physical.

Keywords: Adsorption, Phosphate, textile dye.

