



Mémoire de Master

Présenté par :

AIT-OUALI Salima
SID ABDELKADER Yasmina

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

Spécialité : Analyse Chimique

Thème :

Élimination d'un colorant cationique par des
rejets de phosphate naturel de Djebel Onk
(Tébessa-Algérie)

Soutenu le : 26/06/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BRAHMI Daouia	Chimie	Présidente
BOUNOURI Yacine	Chimie	Examineur
BENKHODJA-GRABA Zahra	Chimie	Encadreur

2015-2016

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu pour nous avoir donné la force et la patience qui nous ont permis de mener à terme ce travail ;

Nous tenons à remercier Mme BENKHODJA-GRABA Zahra, d'avoir accepté de nous encadrer, pour sa disponibilité ainsi que pour ses conseils et remarques fructueux, qui nous ont été d'un grand profit ;

Nos remerciements vont également à la présidente (Mme BRAHMI.D) et au membre du jury (Mr BOUNOURI.Y), pour avoir accepté d'examiner et juger notre travail ;

Nous tenons également à remercier Mr BOUROUINA.M, qui est notre enseignant et qui nous a conseillé dans la réalisation de ce travail ;

Nous sommes reconnaissants à l'ensemble des enseignants ayant collaboré à notre formation ;

Enfin, nos remerciements s'adressent à l'ensemble de nos camarades de la promotion.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

À vous les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime ;

A mes chères sœurs Ibtissam, Leticia, je vous adore ;

A mon frère Sofiane, je te souhaite toute la réussite ;

A mes tantes Samia, Karima, Lynda ;

A mes chères amies, avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables; qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Yasmina

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

À vous les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime ;

A mes chères sœurs Hanane, Touta et Zouva, je vous adore ;

A mon frère Menad, je te souhaite toute la réussite ;

A ma tante Hayatte et sa fille Lydia ;

A mes chères amies, Farou et Lamou avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables ;

qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

A celui qui a été un soutien moral pour moi Ahmed.

A tous ceux qui me sont chers je dédie ce modeste travail.

Salima

Liste des figures

Figure 1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....6

Figure 2 : Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....8

Figure 3 : Formule développée du Jaune Bézacryl.....35

Figure 4 : Spectre visible du colorant Jaune Bézacryl (JB) à différents pH.....36

Figure 5 : courbe d'étalonnage du Jaune Bézacryl à différent pH.....37

Figure 6 : Schéma du dispositif expérimental.....39

Figure 7 : Diffractogramme des rayons X.....40

Figure 8 : Spectre IR de l'adsorbant.....41

Figure 9 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.....44

Figure 10 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote.....45

Figure 11 : Evolution de la quantité du JB adsorbée en fonction du temps de contact.....47

Figure 12 : Influence de la concentration initiale en adsorbat sur la quantité fixée à l'équilibre.....48

Figure 13 : Évolution de la quantité de colorant JB adsorbé en fonction de la concentration de la suspension de phosphate.....49

Figure 14 : Évolution de la quantité de colorant JB adsorbée en fonction du pH.....50

Figure 15 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant JB.....51

Figure 16 : Influence de la température sur l'adsorption du colorant JB.....52

Figure 17 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$52

Figure 18 : Isotherme d'adsorption du colorant JB.....53

Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....54

Figure 20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.....55

Figure 21 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.....56

Figure 22 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier-ordre pour les différentes concentrations en colorant JB.....58

Figure 23 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations colorant JB.....59

Figure 24 : Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes concentration du colorant JB.....60

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau 2 : Différents phosphates de calcium.....	20
Tableau 3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	24
Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.....	34
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du jaune bézacryl.....	35
Tableau 6 : Composition minéralogique.....	40
Tableau 7 : Position et identification des bandes observées par IR.....	42
Tableau 8 : Résultats du modèle BET.....	45
Tableau 9 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.....	46
Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié Étudié.....	53
Tableau 11 : Valeurs des constantes de modèle de Langmuir.....	55
Tableau 12 : Valeurs des constantes de Freundlich.....	56
Tableau 13 : Valeurs des constantes de Temkin.....	57
Tableau 14 : Paramètres de la cinétique de second ordre.....	59

Liste des abréviations

Symboles latins

A : Absorbance.

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol)

C : Concentration molaire (mol/L).

C₀ : Concentration initiale (mg/L).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L).

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

K₁ : Constante de vitesse du modèle de 1^{er} ordre (min⁻¹).

K₂ : 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_L : Constante de Langmuir (L/g).

l : Longueur de la cuve ou cellule (cm).

m : Masse d'adsorbant (g).

M : Masse molaire (g/mol).

q_e : Quantité d'adsorbat fixé à l'équilibre (mg/g).

q_m : Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g).

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

R : Constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹).

R² : Coefficient de corrélation.

R_L : Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre de Langmuir.

t : Temps (min).

T : Température (°C ou K).

V : Volume de la solution (L).

Symboles grecs

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

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

ΔS° : Variation de l'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 (trs/min).

Sigles

ALCOVEL : Algérienne des Cotonnades et Velours

BET : Brunauer, Emmet et Teller.

DRX : Diffraction des Rayons X.

FF : Fraction Fine.

HA : Hydroxyl Apatite.

HAP : Hydroxyl Apatite Phosphocalcique.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

JB : Jaune Bézacryl.

MES : Matières En Suspension.

pH : Potentiel Hydrogène.

PN : Phosphate Naturel.

SPG : Sous-produits de chloration.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction 1

Synthèse bibliographique

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

I.1. Historique.....	3
I.2. Définition de l'adsorption.....	3
I.3. Les différents types d'adsorption.....	3
I.3.1. Adsorption chimique	3
I.3.2. Adsorption physique.....	4
I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	5
I.4.1. La nature de l'adsorbant.....	5
I.4.2. La nature de l'adsorbat.....	5
I.4.3. Les conditions opératoires	5
I.5. Isothermes d'adsorption.....	5
I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption	6
I.5.1.1. Les Classification selon Gilles et a.....	6
I.5.1.2. Classification selon l'I.U.P.A.C.....	8
I.5.2. Modélisation de l'adsorption.....	9
I.5.2.1. Modèle de Langmuir	10
I.5.2.2. Modèle de Freundlich.....	11
I.5.2.3. Modèle de Temkin.....	12
I.6. Cinétique d'adsorption	12
I.6.1. Modèle du premier ordre (Lagergren)	13
I.6.2. Modèle de second ordre.....	13
I.6.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	14
I.7. Étude thermodynamique	14

Chapitre II : Les phosphates naturels

II.1. Introduction	16
II.2. Origine des gisements	16
II.2.1. Origine ignée.....	17
II.2.2. Origine sédimentaire.....	17
II.3. Minéralogie des phosphates	17
II.3.1. Les apatites.....	17
II.3.2. Les minéraux de la gangue.....	18
II.4. Chimie des phosphates	18
II.4.1. Eléments majeurs	18
II.4.2. Eléments en traces.....	19
II.4.3. Les phosphates de calcium.....	19
II.4.3.1. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)	20
II.5. Domaine d'utilisation des phosphates	21
II.6. Les phosphates Algériens.....	21
II.6.1. Présentation des Phosphates de Djbel Onk.....	22
II.6.1.1. Situation géographique.....	22
II.6.1.2. Les différents gisements.....	22

Chapitre III : Les colorants

III.1. Définition	24
III.2. Classification	25
III.2.1. Classification chimique	25
III.2.2. Classification tinctoriale.....	25
III.3. Utilisation	27
III.4. Toxicité.....	27
III.5. Problèmes environnementaux issus des colorants de l'industrie textile	27
III.5.1. Dangers évidents	27
III.5.2. Dangers à long terme.....	28
III.6. Méthodes de traitement des eaux chargées en colorants.....	29
III.6.1. Méthodes physico-chimiques	29
III.6.1.1. Filtration sur membrane.....	29
III.6.1.2. Coagulation – floculation	30

III.6.1.3. Adsorption	30
III.6.1.4. Flottation.....	30
III.6.2.Méthodes chimiques	31
III.6.3. Méthodes biologiques	31
III.6.3.1. Traitement aérobie.....	31
III.6.3.2. Traitement anaérobie.....	32

Partie expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1. Introduction	33
I.2. Matériel et produits chimiques.....	33
I.2.1. Matériel utilisé	33
I.2.2. Produits chimiques	34
I.3. Préparation des différentes fractions granulométriques.....	34
I.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques	34
I.4. Adsorbat	35
I.4.1. Méthodes de dosage : La spectrophotométrie UV-Visible	35
I.4.2. Préparation des solutions étalons.....	37
I.4.3. Préparation des solutions	37
I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption du colorant Jaune Bézacryl (JB) .	38
I.5.1. Paramètres étudiés	38
I.5.2. Protocole expérimental	38
I.5.3. Détermination du taux d'élimination	39
I.6. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant.....	40
I.6.1. Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X (DRX)	40
I.6.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	41
I.6.3. Mesures texturales (B.E.T)	42
I.6.3.1. Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35 K.....	44
I.6.3.2. Détermination de la surface spécifique.....	45

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1. Résultats et discussion des tests d'adsorption	47
--	----

II.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant JB	47
II.1.2. Influence de la concentration initiale en adsorbat.....	48
II.1.3. Influence de la concentration de la suspension de phosphate sur le taux d'élimination.....	49
II.1.4. Influence du pH	50
II.1.5. Influence de la vitesse d'agitation.....	50
II.1.6. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques.....	51
II.2. Etude de l'isotherme d'adsorption	53
II.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	54
II.3.1. Modèle de Langmuir.....	54
II.3.2. Modèle de Freundlich.....	55
II.3.3. Modèle de Temkin	56
II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	57
II.4.1. Modèle cinétique de premier ordre	57
II.4.2. Modèle cinétique de second ordre.....	58
II.4.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	60
Conclusion	61
Références bibliographiques	

Introduction

INTRODUCTION

L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment respectivement 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, et ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. Il est donc nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et phosphates...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Il est bien connu que l'industrie des phosphates absorbe 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication d'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.

Notre étude porte sur l'élimination d'un colorant textile basique, le jaune bézacryl (JB) par des phosphates naturels issus de la région de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie). L'objectif de notre travail vise à valoriser ce matériau pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants.

Nous avons donc évalué l'influence des paramètres suivants sur l'adsorption du colorant : la concentration de la solution en colorant, la vitesse d'agitation, le temps de contact

entre l'adsorbant et l'adsorbat, la masse de l'adsorbant, la température du milieu réactionnel et le pH de solution aqueuse.

Pour cette étude, nous adopterons le plan suivant :

Partie théorique : on y trouve une synthèse bibliographique, répartie en trois chapitres :

- Le premier chapitre traite 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 ;
- Le troisième chapitre est consacré pour parler sur les généralités des colorants.

Partie expérimentale : elle comporte deux chapitres :

- Le premier chapitre présente le matériel et les méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage, les produits utilisés ainsi que le protocole expérimental.
- L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le deuxième chapitre.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de notre étude ainsi que les recommandations futures pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Synthèse bibliographique

THEORIE DE L'ADSORPTION

I. THEORIE DE L'ADSORPTION**I.1. Historique**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz (processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse), un phénomène déjà constaté par Fontana et Scheele en 1777. Enfin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mac Bain, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [1].

I.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur la surface d'un solide selon divers processus plus ou moins intenses.

Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent de la surface des matériaux est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide [2].

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

I.3. Les différents types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend de la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, il existe deux types d'adsorption : l'adsorption chimique ou la chimisorption et l'adsorption physique ou la physisorption.

I.3.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption se déroule avec des liaisons chimiques de type ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat, ces liaisons sont fortes et l'énergie d'adsorption est supérieure à 50 kJ.mol^{-1} [3]. La chimisorption est très spécifique et difficilement réversible cette adsorption existe uniquement en monocouche car l'existence de liaisons adsorbant-adsorbat exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

I.3.2. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption implique des interactions faibles, interactions de van der Waals. L'énergie d'adsorption est inférieure à 50 kJ.mol^{-1} , les interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être complète et rapide. La physisorption peut exister en monocouche ou en multicouches [3].

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4].

Caractérisation	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 (kJ.mol^{-1})	> 50	< 50
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans les micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique et endothermique	Généralement exothermique

I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Au regard des nombreux paramètres qui entrent en jeu dans les mécanismes d'adsorption d'espèces neutres ou chargées en solution, il apparaît toujours très difficile de définir le rôle distinct de chacun d'entre eux tant que le processus global résulte d'une interaction complexe entre ces différents paramètres.

L'efficacité d'un adsorbant à adsorber un soluté (adsorbat) dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on distingue les facteurs liés à :

I.4.1. La nature de l'adsorbant

- La surface spécifique ;
- La taille des particules ;
- La nature et la densité des groupements fonctionnels présents.

I.4.2. La nature de l'adsorbat

- La masse molaire ;
- La polarité ;
- La solubilité ;
- La taille des molécules ;
- La nature de ses groupements fonctionnels.

I.4.3. Les conditions opératoires

- La concentration en adsorbat ;
- La quantité d'adsorbant ;
- Le temps de contact adsorbat-adsorbant ;
- Le pH du milieu ;
- La vitesse d'agitation ;
- La température.

I.5. Isothermes d'adsorption

La capacité d'un adsorbant à fixer les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet quand une solution est mise en contact avec un adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbé-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse (q_e) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre (C_e). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante [5] :

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

Où :

- C_e est la concentration résiduelle de la solution à l'équilibre (mg/L) ;
- C_0 est la concentration initiale de la solution (mg/L) ;
- V est le volume de la solution (L) ;
- m est la masse de l'adsorbant (g).

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

I.5.1.1. Classification selon Gilles et al

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (Partition constante). La figure 1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

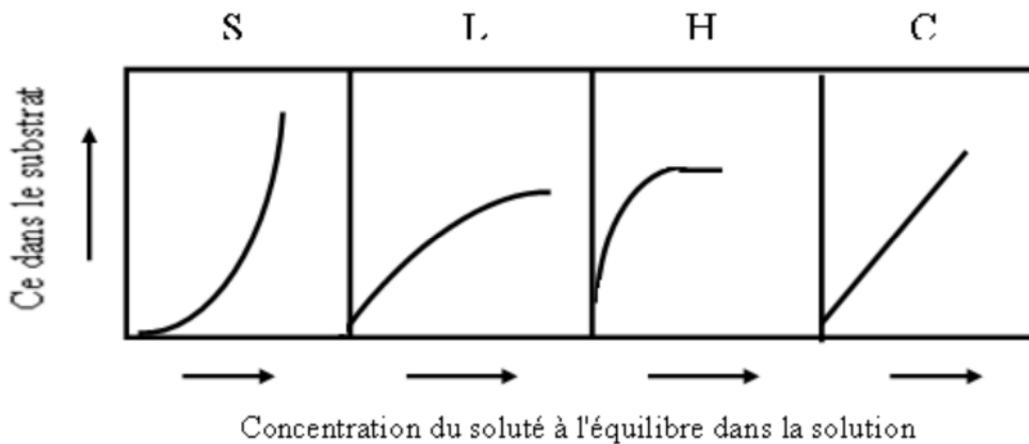


Figure 1 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [6].

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

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

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

Classe 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. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

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. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupement fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [7].

Classe H

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

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 [7].

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

Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming et Teller en six catégories rassemblées sur la figure 2. Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI [8].

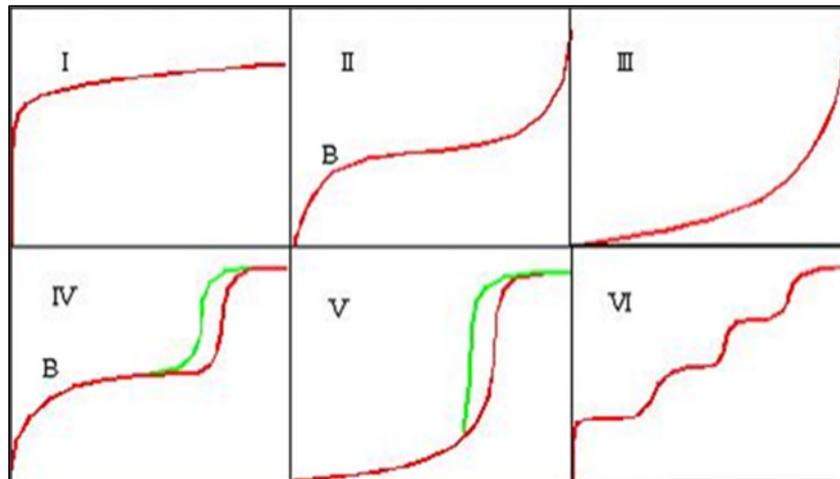


Figure 2 : Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [9].

a. Isotherme de type I

Elle est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivi par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification de l' I.U.P.A.C. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono-moléculaire complète sur la surface du solide [8].

b. Les isothermes de type II

Sont de loin les plus couramment rencontrées, elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz adsorbée au point B, figure 2, qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées [8].

c. Les isothermes de type III

Sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte à la pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.

d. Les isothermes de types IV et V

Ont la particularité de présenter des hystérèsis qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de petit diamètre appelés mésopores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm). Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat [8].

e. L'isotherme de type VI

Est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme [8].

I.5.2. Modélisation de l'adsorption

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

I.5.2.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. Il est basé sur plusieurs hypothèses [10] :

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

Les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (2).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2)$$

Où :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_m : Quantité maximale de soluté adsorbée ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_e : Concentration de soluté en phase liquide à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

K_L : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$).

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

En portant $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m \cdot K_L}$ et d'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et

K_L (q_m exprime la quantité de soluté fixée par unité de masse de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono- moléculaire, K_L : Constante liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [11] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (4)$$

- $0 < R_L < 1$: l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$: l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire ;
- $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible.

I.5.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et la formation de multicouches. Freundlich a supposé que l'énergie de liaison ou la chaleur d'adsorption décroît exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface du solide [12,13]. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation 5.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Où :

K_F et n sont des constantes expérimentales associées respectivement à la capacité relative d'adsorption et à l'affinité du système adsorbat-adsorbant.

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

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

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 [14] :

- $1/n = 1$: 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 de soluté [15].

I.5.2.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentiel comme dans le modèle de Freundlich. Elle est surtout observée pour des taux de recouvrement compris entre 0,4 et 0,8. Cette décroissance linéaire se manifeste sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface [16].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A \cdot C_e) \quad (7)$$

Où :

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

T : Température absolue (K) ;

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption ($J \cdot mol^{-1}$) ;

A : Constante de l'isotherme de Temkin correspondant à l'énergie de liaison maximale ($L \cdot mg^{-1}$).

La linéarisation de l'équation 7 donne :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (8)$$

Avec

$$B = \frac{RT}{b} \quad (9)$$

Dans le cas d'un système obéissant au modèle de Temkin, la représentation de q_e en fonction de $\ln C_e$ conduit à une droite de pente B et d'ordonnée à l'origine $B \ln A$, permettant d'accéder aux constantes A et B.

I.6. Cinétique d'adsorption

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

dépend des caractéristiques physiques et chimiques de l'adsorbant mais dépend aussi du transfert de matière.

I.6.1. Modèle cinétique de premier ordre (Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé le modèle cinétique de premier ordre [17]

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t, nous donne l'équation 11 :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (11)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t ; K_1 est la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t.

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (12)$$

Avec :

C_t : Concentration résiduelle de la solution (mg.L^{-1}) à l'instant t.

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

V : Volume de la solution (L).

m : Quantité d'adsorbant en solution (g).

I.6.2. Modèle cinétique de second ordre

L'adsorption peut être décrite par un modèle dit de second ordre dont l'équation différentielle est donnée sous la forme :

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

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (14)$$

Où K_2 est la constante de vitesse d'adsorption de second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), dont la valeur est déterminée en traçant $\frac{t}{q_t}$ en fonction de t [18].

I.6.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite. Il est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris (1963) [19] qui est donnée dans l'équation 15.

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C \quad (15)$$

Où C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite et K_D la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-\frac{1}{2}}$), dont la valeur est obtenue en portant q_t en fonction de \sqrt{t} .

I.7. Étude thermodynamique

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques tels que les variations de, l'entropie (ΔS), l'enthalpie (ΔH) et de l'enthalpie libre (ΔG). Celles-ci nous renseignent respectivement sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption et elles permettent de préciser la spontanéité ou non du phénomène [20].

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 :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (16)$$

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

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (17)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T.Ln K_d \quad (19)$$

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

$$\Delta G^\circ = - R.T.Ln K_d \quad (20)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T. \Delta S^\circ \quad (21)$$

Alors :

$$Ln k_d = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (22)$$

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

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

LES PHOSPHATES NATURELS

II. GÉNÉRALITÉS SUR LES MINÉRAIS DE PHOSPHATE

II.1. Introduction

En 1669, un alchimiste de Hambourg, Henning Brandt en cherchant la pierre philosophale découvrit une extraordinaire substance (phosphore), capable de luire dans l'obscurité et de s'enflammer en contact de l'air.

Le phosphore provient de l'altération des roches, il est présent en quantités variables dans les minéraux silicatés, et surtout il entre dans la composition de près de 200 minéraux phosphatés, le principal minéral des sols est l'apatite.

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

Le phosphate est le composant de ces roches ayant un intérêt agronomique. Plus le contenu en phosphate (P_2O_5) sous forme d'apatite est élevé, plus le potentiel économique du minerai est grand. Les facteurs qui sont importants dans la conversion chimique des phosphates naturels (PN) en engrais (carbonates libres, fer (Fe), aluminium (Al), magnésium (Mg), et chlorure) ne sont souvent pas importants quand la roche doit être employée en application directe.

Les roches phosphatées sont essentiellement constituées de phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, minéral très légèrement soluble dans les eaux chargées en gaz carbonique. Les phosphates proviennent à l'origine des minéraux phosphatés des roches éruptives et métamorphiques dont le plus commun est l'apatite. Par dissolution, l'apatite libère des phosphates, et ces derniers sont entraînés par les eaux courantes jusqu'à la mer. Les phosphates mis en solution sont utilisés par les organismes des végétaux et animaux. Les os des vertèbres en contiennent jusqu'à 60%, les dents jusqu'à 90%. Les invertébrés contiennent aussi une quantité de phosphates [21].

II.2. Origine des gisements

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

II.2.1. Origine ignée

Il s'agit de roches qui contiennent jusqu'à 35 et 37% de phosphore exprimé en P_2O_5 . On le rencontre dans des terrains très anciens, où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur.

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 [22,23].

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

II.2.2. Origine sédimentaire

La formation de ces gisements résulte de la précipitation des phosphates au fond des mers peu profondes. Cette catégorie de phosphates 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, leur richesse en phosphate tricalcique, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand limitent leur exploitation à un nombre restreint de gisements [24].

II.3. Minéralogie des phosphates

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 [25].

II.3.1. Les apatites

Les apatites sont des phosphates de calcium contenant du fluor, du chlore et des hydroxyles en substitution entre eux. Dans le monde organique, l'apatite joue un rôle fondamental en tant que composant minéral des os et des dents. En effet, la fossilisation des os dans les sédiments peut se faire par substitution partielle ou totale des molécules organiques des os par de fins cristaux d'apatite.

Les apatites sont caractérisées par la formule générale : $M_5(XO_4)_3Y$, avec M : cation divalent (alcalino-terreux) ; XO_4 et Y sont respectivement des anions plurivalent et

monovalent. Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions.

L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxyl apatite et la chlorapatite, et PO_4^{3-} peut être substitué par CO_3^{2-} .

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-} , SO_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-} [26].

II.3.2. Les minéraux de la gangue

Les minéraux des gangues associés aux éléments phosphatés dans les roches phosphatées sont très nombreux. Il s'agit principalement du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulgite, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, des matières organiques, de la néphéline, et les minéraux des pegmatites, pyroxénites, des carbonatites, etc....

II.4. Chimie des phosphates

II.4.1. Eléments majeurs

Les phosphates contiennent les éléments majeurs suivants : P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , CO_2 , SO_3 , F, Cl et H_2O . Les analyses ont permis de tirer les remarques suivantes [27] :

- Les teneurs en dioxyde de silicium ou silice (SiO_2) sont essentiellement dues à la présence de la silice ou des silicates et surtout les argiles comme la glauconie ;
- Dans une fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, le rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ est égal à 1,31. Il est supérieur à cette valeur dans les apatites carbonatées due à la présence de calcite et de dolomite, ou une substitution de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . Une valeur de ce rapport inférieure à 1,3 dénote la présence de minéraux phosphatés différents, alumineux ou alumineux calciques ;

- Le fluor peut être exprimé indépendamment de l'apatite dans les phosphatites, sous forme de fluorine (CaF_2). Dans la plus part des cas, le fluor est lié à l'apatite, le rapport $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ caractérise donc ce minéral, et varie de 0,08 à 0,12, atteignant parfois 0,13 voire 0,14 ;

- Les apatites sédimentaires sont habituellement très pauvres en Chlore. Lorsque la teneur en cet élément est plus élevée, il s'agit en général, de concentrations secondaires indépendantes du réseau de l'apatite, réductibles par lavage à l'eau douce. Des analyses chimiques sur des échantillons de phosphates d'âges variés montrent une teneur en Chlore variant de 0,013 à 0,67%.

-Le soufre associé aux phosphatites peut être inclus dans les sulfures ou les sulfates. Les sulfures sont représentés par la pyrite. Les sulfates sont représentés par le gypse et la barytine (BaSO_4) ou la célestine (SrSO_4) ;

-Les teneurs en Al et Fe, sont assez importantes dans l'utilisation des minerais de phosphates. Ces éléments sont surtout liés à la présence d'argiles, de sulfures, d'hydroxydes ou encore de phosphates de fer ou aluminium.

II.4.2. Eléments en traces

Les éléments en traces sont associés soit avec la matière organique soit par l'intégration dans le réseau de l'apatite. Les concentrations de Ag, As, Mo, Ni, V, Zn, Cr, Cu, Sb, Se et Cd sont ainsi attribuées à la matière organique, alors que celles de Sr, U, Th et des terres rares sont attribuées à l'apatite tandis que l'uranium peut aussi être piégé par la matière organique.

II.4.3. Les phosphates de calcium

Il existe de nombreux phosphates de calcium. Les principaux composés sont caractérisés par leur rapport atomique Ca/P. Cependant, pour un même rapport Ca/P, il peut exister différentes formules chimiques, et une même composition chimique peut correspondre à plusieurs structures cristallographiques. Le système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ est composé par différentes phases solides présentées dans le tableau 2.

Il est intéressant de noter que la composition de l'hydroxyl-apatite phosphocalcique (HAP) peut varier dans un domaine dont le rapport Ca/P varie entre 1,33 et 1,67. Ces composés sont appelés apatites déficientes. En fait, seule l'HAP de rapport 1,67 est

stœchiométrique. En effet dans la formulation stœchiométrique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, on a $\text{Ca/P} = 10/6 = 1.66$ [28].

Tableau 2 : Différents phosphates de calcium

Phosphate de calcium	Abréviation	Formule chimique	Ca/P
Mono-calcique phosphate	MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,55
Mono-calcique phosphate anhydre	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	0,55
Mono-calcique phosphate di-hydraté	MCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Di-calcique phosphate anhydre	DCPA	CaHPO_4	1,00
Pyrophosphate de calcium α , β ou γ	/	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Octo-calcique phosphate	OCP	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Tricalcique phosphate α ou β	α et β TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Apatitique tricalcique phosphate	ATP	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	1,50
Amorphe tricalcique phosphate	ATP	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,50
Hydroxyl-apatite	HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Tétra-calcique phosphate	TCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00

II.4.3.1. L'hydroxyapatite phosphocalcique (HAP)

L'hydroxyl-apatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille des apatites ainsi qu'à celle des phosphates de calcium, son rapport atomique théorique est 10/6 soit environ 1,67. Etant le principal constituant inorganique des os et des dents, HAP a largement été étudié durant les cinq dernières décennies [28].

II.5. Domaines d'utilisation des phosphates

Les phosphates présentent un domaine d'utilisation très varié : 80 à 90% de la production est utilisée comme engrais et dans la fabrication de l'acide phosphorique [29].

- Dans les engrais, ils apportent leurs qualités fertilisantes particulières.
- Dans l'alimentation, ils sont employés pour les propriétés spécifiques de P_2O_5 dans le métabolisme.
- Dans les détergents, on les utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
- Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois, ils apportent des qualités de résistance à l'inflammation
- En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion.
- Le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés. Ils ont des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc.
- Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [30] et des colorants [31-32-33].

II.6. Les phosphates Algériens

L'Algérie recèle un potentiel de réserve important en phosphate. 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 [34].

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 % P_2O_5) et des réserves ne dépassant guère 10 millions de tonnes à Mzaita où le phosphate est particulièrement riche en silice (25 % SiO_2 en moyenne).

Les couches phosphatées de Bordj-Redir, qui atteignent 25 % P_2O_5 sur 2.5 mètres d'épaisseur, sont pénalisées par des teneurs anormalement élevées en fer et en alumine (près de 7 %).

Dans ces trois formations, les couches phosphatées contiennent des intercalations stériles qui compromettent leur exploitation.

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

- Le gisement de Dyr, situé à une vingtaine de kilomètres au Nord-Est de Tébessa, présente des teneurs importantes en P_2O_5 (jusqu'à 31 %) mais les réserves du gisement sont moins importantes.
- Le gisement de Kouif est situé à 23 kilomètres au Nord-Est de Tébessa et constitue une cuvette elliptique synclinale dans l'axe, parallèle à celui de Dyr, se prolonge jusqu'en Tunisie. Les cinq couches exploitées, dont l'épaisseur atteint 3 mètres, présentent des teneurs voisines de 30 % P_2O_5 . Les réserves étant pratiquement épuisées, la baisse de rentabilité et les contraintes économiques ont conduit à l'arrêt de l'exploitation et à la reconversion du site.
- la formation de Djebel Onk constitue le plus important gisement de phosphate algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation [35].

II.6.1. Présentation des Phosphates de Djebel Onk

II.6.1.1. Situation géographique

La région de Djebel Onk est située au Sud-est de l'Algérie, à 100 km au Sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière algéro-tunisienne. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de 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 [36].

II.6.1.2. Les différents gisements

La région de Djebel Onk comprend plusieurs secteurs ou formations phosphatées. Parmi les gisements soumis à l'expertise, trois sont attenants à l'exploitation actuelle (Djemi-Djema Est et Ouest et Kef Es Senoun) et trois en sont éloignés de 6 à 35 km (Djebel Onk Nord, Bled El Hadba et Oued Betita) :

- **Djemi-Djema**, actuellement exploité en carrière, fournit la totalité de la production du pays en phosphate. Il est situé à 6 kilomètres Ouest de la ville de Bir El Ater, ville située à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne.
- **Djemi-Djema Est et Ouest** sont attenants à l'exploitation actuelle, et s'étendent jusqu'à environ 1 kilomètre au Nord-Ouest de celle-ci.
- **Kef Es Sennoun** n'est situé qu'à 2 km à l'Ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1 kilomètre de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi-Djema Ouest.

- **Djebel Onk Nord** est localisé sur le flanc septentrional du massif du Djebel Onk, à 6 km au Nord-Ouest de la carrière de Djemi-Djema.
- **Bled El Hadba** est situé en dehors de la zone de Djebel Onk, à 15 kilomètres à l'Est de la carrière de Djemi-Djema et seulement à 5 km de la frontière algéro-tunisienne, sur le flanc Ouest de Djebel Zrega. Ce gisement n'est distant que de 9 km du gisement de phosphate de Djebel Mrata en Tunisie.
- **Oued Betita** est le gisement le plus éloigné du centre minier de Djemi-Djema, à 35 km au Sud de celui-ci. Ce gisement, jouxtant la frontière Algéro-Tunisienne, fait partie des Monts de Négrine et n'est distant que de 1 kilomètre de la série phosphatée de Midés, en Tunisie [35].

LES COLORANTS

III. LES COLORANTS

III.1. Définition

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [31]. Le tableau 3 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [37].

Tableau 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.

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

III.2. Classification

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Ces derniers sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir...etc) [38].

On distingue deux catégories de classification (chimique et tinctoriale)

III.2.1. Classification chimique

Elle repose sur la structure chimique et la nature du groupement chromophore. Les colorants se répartissent en plusieurs types : azoïque, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques et phtalocyanines.

III.2.2. Classification tinctoriale

C'est une classification par domaine d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les groupements auxochromes : acides ou anioniques, basiques ou cationiques, réactifs, directs, mordants, dispersés, cuves, pigments, métallifères...etc.

➤ Colorants à mordant

Ils ont la particularité de pouvoir former des complexes avec des ions métalliques (Al, Fe, Co et plus souvent le chrome) qui sont fixés préalablement sur la fibre textile.

➤ Colorants acides ou anioniques

Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamides) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de la coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau.

➤ Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs (également appelés substantifs) sont solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonâtes). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques. Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres.

➤ **Colorants basiques ou cationiques**

Alors que les colorants acides, à mordant et directs sont des anions colorés, les colorants cationiques ou basiques sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que certains nylons et polyesters. Ils peuvent être utilisés sur le coton en présence d'un mordant. Les performances de solidité sur les fibres acryliques sont excellentes.

Les colorants basiques sont des dérivés mono- ou diazoïques ainsi que des dérivés azino.

➤ **Colorants réactifs**

Ils sont constitués d'un chromophore attaché à un groupe réactif. Ce chromophore est responsable de la couleur dans la molécule, alors que le groupe réactif est responsable de la réaction colorant-fibre. Il existe plusieurs types de groupes réactifs, les plus utilisés sont le triazine et le vinylsulfone.

➤ **Colorants métallifères**

Ils sont appelés pré-métallisés, ils ont une grande affinité pour les fibres protéiniques. Parmi les colorants métallifères, les colorants à complexes métallifères conviennent également pour les fibres polyamides. Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teintée à l'aide de colorants au chrome où de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères. La solidité à la lumière est excellente, tandis que la solidité au lavage n'est pas aussi bonne qu'avec les colorants au chrome.

➤ **Colorants de cuve**

Ils sont normalement insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles dans l'eau et substantifs pour la fibre après réduction en milieu alcalin. Ils sont ensuite oxydés et retrouvent leur état insoluble d'origine et restent ainsi fixés sur la fibre.

➤ **Pigments**

Ils ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires (liants), comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support. Les pigments sont utilisés dans les encres et les peintures. Les peintures contiennent deux composants de base : le pigment et le liant. Le liant est dissous dans un solvant ce qui rend la peinture plus liquide. Après application de la peinture, le solvant s'évapore et le liant s'oxyde et se polymérise en un film protecteur qui se fixe au support tout en englobant les pigments[38].

III.3. Utilisations

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Les pigments (industrie des matières plastiques) ;
- L'encre, le papier (imprimerie) ;
- Les colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- Les pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment);
- Les colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- Les colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- Les carburants et huiles (industrie automobile etc.,...);
- Les colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [39].

III.4. Toxicité

Une étude a démontré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [40]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [41].

A partir des travaux effectués sur ces colorants, il a été démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique, pour se transformer en composé amino cancérigène. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment les groupements nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

III.5. Problèmes environnementaux issus des colorants de l'industrie textile

III.5.1. Dangers évidents

Eutrophisation : Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à

l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [42].

Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matières organiques par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [43].

Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [43,42].

III.5.2. Dangers à long terme

La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

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, 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 jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets, mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

Sous-produits de chloration (SPC) : Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [42].

III.6. Méthodes de traitement des eaux chargées en colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types : (physique, chimique et biologique) [44].

III.6.1. Méthodes physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques, lors du traitement des eaux usées ou résiduaires, ont pour objectif la séparation des particules solides, des huiles et des acides gras. Les techniques les plus utilisées dans le traitement des effluents textiles sont [45] :

- La filtration sur membranes
- La coagulation-floculation
- L'adsorption
- La flottation
- L'oxydation
- L'électrolyse

III.6.1.1. Filtration sur membrane

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des matières en suspension (MES) en les faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. Dans le cas de la filtration sur membrane, qui se décline en micro-filtration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse, l'effluent passe à travers une membrane

semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un filtrat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

III.6.1.2. Coagulation – floculation

Cette opération facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration. La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant. La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en micro-flocs et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocons. On peut rajouter un autre réactif appelé flocculant pour faciliter la formation de flocons. Les coagulants inorganiques tels que l'alumine (Al_2O_3) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires [45].

III.6.1.3. Adsorption

L'adsorption est un traitement particulièrement efficace pour enlever la matière organique. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Cette technique est largement utilisée dans le traitement des eaux contenant des colorants[46]; le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs) dans une certaine gamme de pH[47]; et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des matières organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

III.6.1.4. Flottation

Lin et Lo [48] ; ont reporté dans leur étude, une méthode simple et efficace, représentée par la technique de flottation, appliquée sur la décoloration des effluents colorés.

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

III.6.2. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faible concentration, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le dichlore (Cl_2). Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium ($NaClO$) cependant, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des tri-halométhanés cancérogènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation[44].

III.6.3. Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. Les procédés biologiques se répartissent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies en absence d'oxygène[44].

III.6.3.1. Traitement aérobie

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres micro-organismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

III.6.3.2. Traitement anaérobie

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matières organiques et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé la dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines. Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau et al ont estimé à seulement 10 à 20 % la réduction de la coloration par les procédés biologiques [44].

Partie expérimentale

Matériel et méthodes

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la caractérisation de l'adsorbant utilisé (DRX,IRTF,BET), nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat utilisé le Jaune Bézacryl (JB) sur les rejets de phosphate naturel, de granulométrie inférieure à 100 μ m, provenant de Djebel Onk (Tébessa, Algérie).

I.2. Matériel et produits chimiques

I.2.1. Matériel utilisé

- **Tamiseuse** : L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 minutes.
- **Echantillonneur** : L'échantillonnage du phosphate a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur de marque RETSCH PT 100.
- **pH mètre** : La mesure du pH et la lecture de la température des solutions aqueuses de Jaune Bézacryl, a été effectuée à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque BOECO BT-675 muni d'une électrode combinée, l'une en verre pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de température. L'appareil est préalablement étalonné avant chaque utilisation avec des solutions tampons de pH 4,7 et 9. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentration égale à 0,5N.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange adsorbat adsorbant a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20 dont la vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 trs /min pendant 4 minutes.
- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale $\pm 0,0001$ g.
- **Conductimètre** : La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720.
- **Plaque chauffante** : la température et la vitesse d'agitation ont été contrôlées à l'aide d'une plaque chauffante de marque SI Analytics GmbH.
- **Spectrophotomètre UV-VISIBLE** : Les absorbances des solutions de colorant Jaune Bézacryl (JB) ont été mesurées par un spectrophotomètre UV-Visible à double

faisceau de marque SHIMADZU équipé d'un écran pour la lecture directe de la densité optique A ou de la transmittance T.

I.2.2. Produits chimiques

Nous donnons dans le tableau 4, les caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Tableau 4 : Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Chlorure d'hydrogène	HCl	36,50	36.5-38	SIGMA-ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	40,00	97	BIOCHEM CHEMOPHARMA

I.3. Préparation des différentes fractions granulométriques

Le phosphate naturel utilisé au cours de cette étude 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). Il se présente sous forme concassée de couleur beige. Les méthodes d'analyse utilisées pour sa caractérisation sont : La diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la surface spécifique par la méthode B.E.T.

I.3.1. Préparation des différentes fractions granulométriques

Le phosphate tout-venant a subi :

- **Echantillonnage**

Le phosphate brut a subi l'échantillonnage afin d'obtenir, autant que possible, une fraction représentative qui est une quantité homogène, identique à la composition moyenne de la masse totale et qui pèse quelques grammes, voir quelques centaines de grammes [49].

- **Tamissage**

Pour cette opération nous avons utilisé une série de tamis de dimensions différentes 100, 250 et 500 μm pour séparer les différentes fractions granulométriques.

Nous nous sommes intéressées dans notre étude à la fraction fine (FF) < 100 μm , car c'est un rejet et plus un échantillon est divisé plus sa surface est grande.

I.4. Adsorbat

L'adsorbat utilisé dans notre étude est le jaune bézacryl (JB). Il nous a été fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Béjaia, Algérie). C'est un colorant cationique. Les caractéristiques physico-chimiques et sa formule, sont données respectivement dans le tableau 5 et la figure 3.

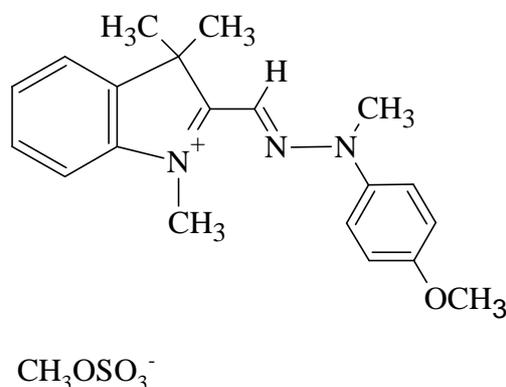


Figure 3 : Formule développée du Jaune Bézacryl

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du jaune bézacryl

Nom usuel	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
Jaune Bézacryl	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₅ S	433,52	Elevée	437

I.4.1. Méthodes de dosage : La spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800nm [50]. Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances.

La concentration (C) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation de Beer Lambert.

$$A = \epsilon cl = -\log(I_0/I) \quad (23)$$

Où

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

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon ;

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

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale λ_{\max} correspondant au maximum d'absorption du colorant. λ_{\max} est déterminé après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution de colorant. Nous donnons sur la figure 4, le spectre visible du Jaune Bézacryl à différents pH. Il ressort de cette figure que la longueur d'onde maximale λ_{\max} est de 437nm. La concentration résiduelle en colorant est obtenue après établissement d'une courbe d'étalonnage. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Les cuves utilisées pour la mesure de l'absorbance ont une largeur de 1 cm.

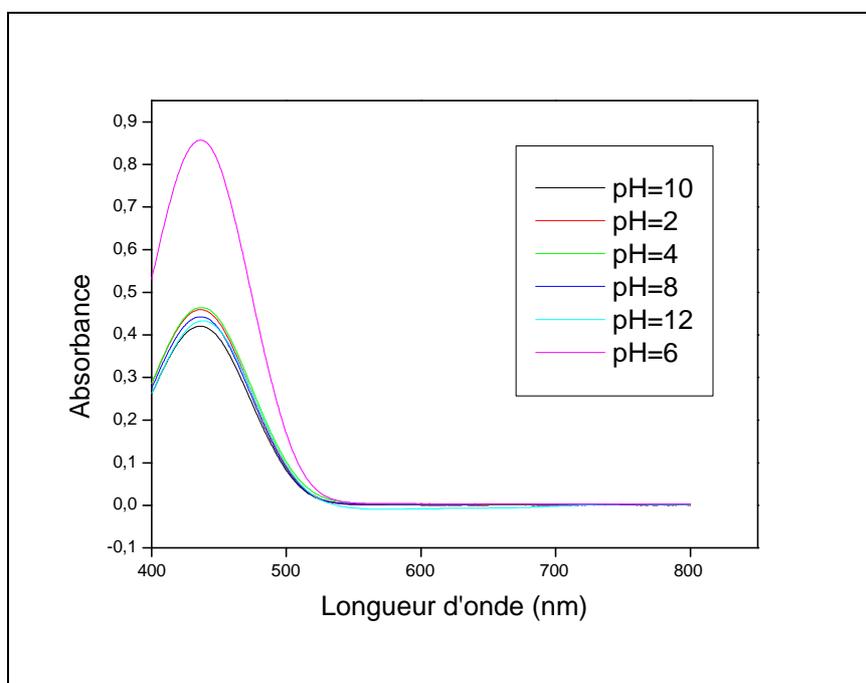


Figure 4 : Spectre visible du colorant Jaune Bézacryl (JB) à différents pH.

I.4.2. Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentration en Jaune Bézacryl variant de 0.5 à 20 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration 100 mg/L et analysées à la longueur d'onde λ_{\max} égale à 437 nm correspondant au maximum d'absorption de notre colorant. Sur la figure 5 sont représentées les courbes d'étalonnage à différents pH.

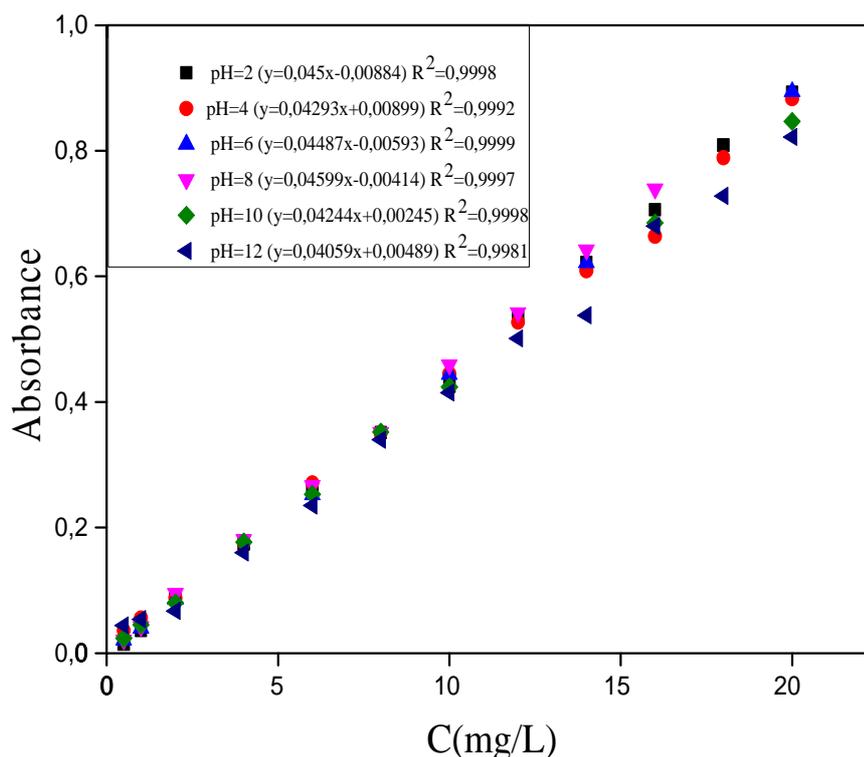


Figure 5 : Courbes d'étalonnage du Jaune Bézacryl à différent pH.

I.4.3. Préparation des solutions

La solution du Jaune Bézacryl de concentration égale à 0.1g/L a été préparée en faisant dissoudre 0.1g de JB dans un litre d'eau distillée de conductivité 2 à 4 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et de pH=6. Le pH de la solution est ajusté à l'aide des solutions de NaOH et HCl, de concentration égale à 0,5N. Des solutions de concentrations plus faibles 40, 60, 80 et 100mg/L ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée.

I.5. Application des phosphates naturels dans l'adsorption du colorant Jaune

Bézacryl (JB)

Nous avons étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du colorant JB par le phosphate de granulométrie inférieure à 100 μm où la fraction fine (FF).

I.5.1. Paramètres étudiés

Les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption sont :

- Le temps de contact adsorbant-adsorbé ;
- La concentration initiale de l'adsorbé ;
- La masse de l'adsorbant ;
- Le pH de la solution ;
- 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 50 mL de la solution de JB 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'adsorbé et l'adsorbant. Après un temps d'agitation donné, un certain volume de la solution est prélevé et centrifugé à 5000 trs/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle en colorant est suivie par spectrophotométrie UV-Visible. Nous donnons sur la figure 6, 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.

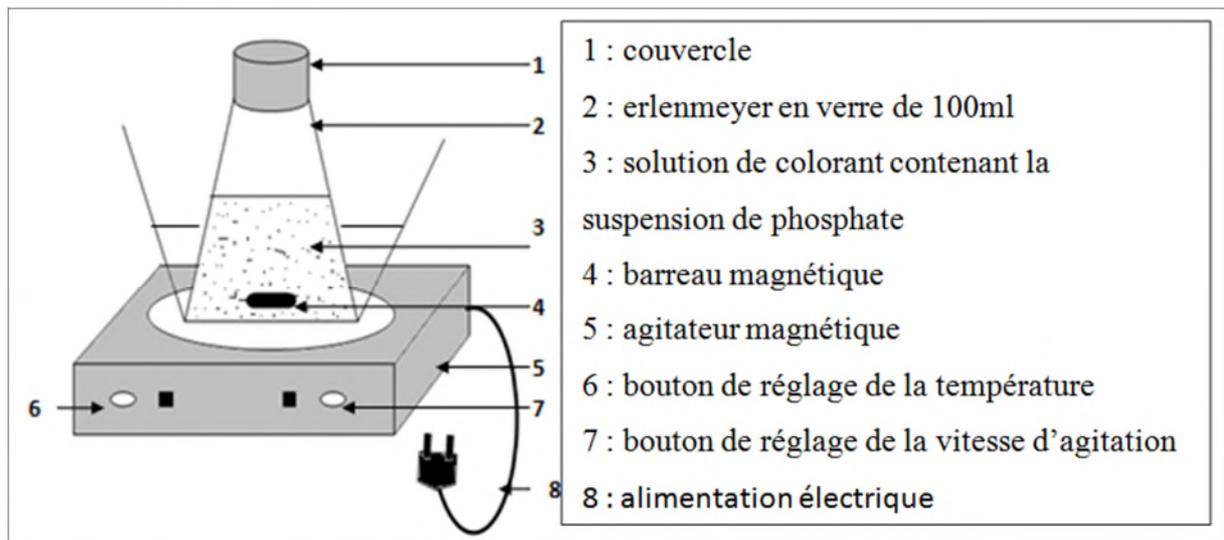


Figure 6 : Schéma du dispositif expérimental.

I.5.3. Détermination du taux d'élimination

A l'instant t

$$\text{Taux d'élimination \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (24)$$

A l'équilibre

$$\text{Taux d'élimination \%} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (25)$$

I.6. Caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant

I.6.1. Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X (DRX)

Les résultats obtenus pour l'échantillon étudié sont représentés dans le diffractogramme de la figure 7

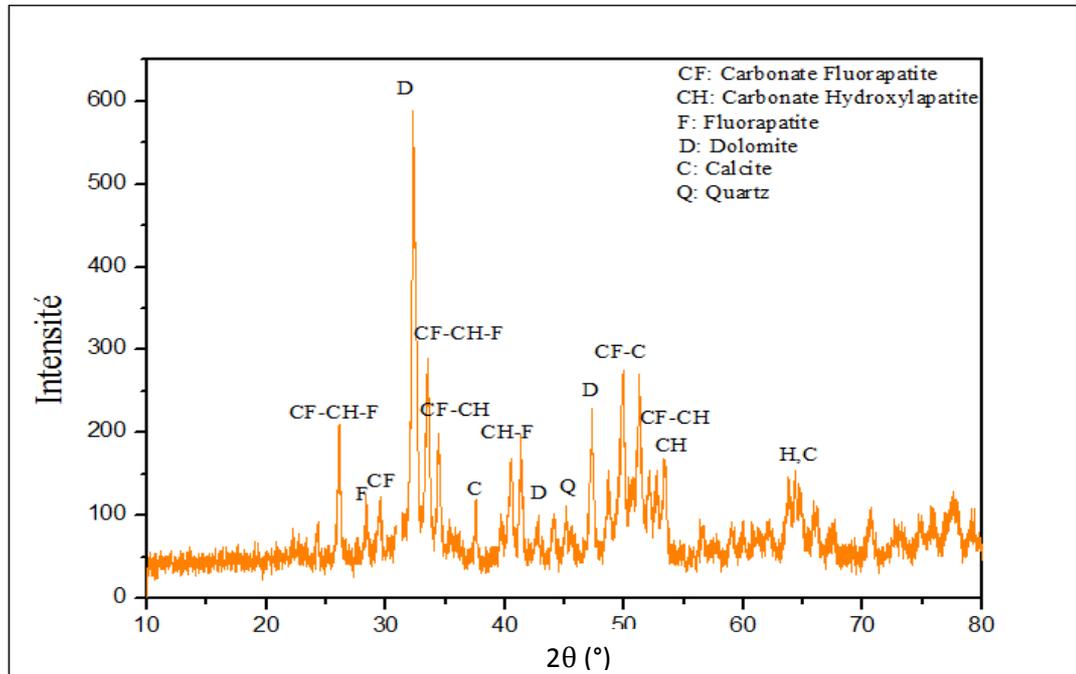


Figure 7 : Diffractogramme des rayons X

Les espèces minérales identifiées sont représentées dans le tableau 6

Tableau 6 : Composition minéralogique.

Type de phosphate	Minéraux principaux	Minéraux secondaires
Fraction fine (FF)	Dolomite	Carbonate fluorapatite, Fluorapatite Carbonate hydroxyl-apatite, quartz et calcite

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique, la présence de la dolomite ($\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$), comme minéral principal et du carbonate fluorapatite ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 \text{F}$), de la fluorapatite ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{F}$), du carbonate hydroxyl apatite ($\text{Ca}_{10} (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2$), du quartz (SiO_2) et de la calcite (CaCO_3) comme minéraux secondaires. Les raies caractéristiques des éléments phosphatés ne sont pas très intenses, en revanche les raies de la phase dolomitique sont intenses.

I.6.2. Analyse par spectrophotométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Nous donnons sur la figure 8, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant.

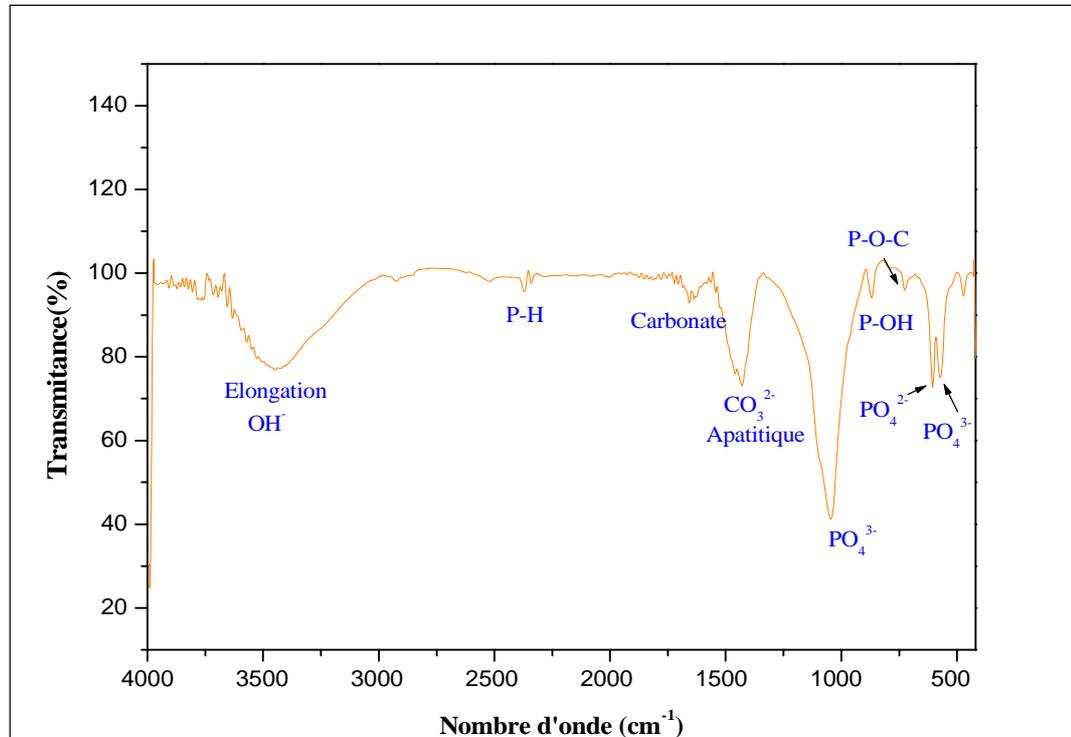


Figure 8 : Spectre IR de l'adsorbant.

L'identification et les positions des bandes observées par IR pour l'échantillon étudié sont rapportées dans le tableau 7

Tableau 7 : Position et identification des bandes observées par IR.

Position (cm ⁻¹) et intensité des bandes	Identification des bandes
568	PO ₄ ³⁻
610	PO ₄ ²⁻
726	P-O-C
868	Elongation P-OH des groupes HPO ₄
1046	PO ₄ ³⁻
1428	CO ₃ ²⁻ apatitique
1645	CO ₃ ²⁻
2364	P-H
3410, 3500	Élongation OH, OH lié au Ca(OH) ₂

L'analyse par spectrométrie Infrarouge, effectuée sur les rejets de phosphates naturels (FF), a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxyles OH⁻ de l'apatite. Les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des carbonates apatitiques ne sont pas très intenses ce qui amène à déduire que la fraction fine n'est pas riche en phosphates.

I.6.3. Mesures texturales (B.E.T)

La surface spécifique et le volume de l'adsorbant utilisé dans cette étude ont été déterminés par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Cette technique consiste à tracer l'isotherme d'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) [51] à une température voisine de son point d'ébullition (77K). Les mesures d'adsorption nécessitent des pores dégagés de gaz adsorbé (CO₂, O₂,...) et de l'eau d'adsorption. Pour y arriver, un traitement sous pression suivi d'un chauffage à 150° C est appliqué à l'adsorbant utilisé avant de le maintenir à -196°C. Les mesures sont réalisées à l'université A.MIRA de Béjaia à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2000, par injection automatique d'azote pour des pressions relatives variant de 0 à 1. L'appareil en question est couplé à un ordinateur muni d'un logiciel pour le calcul des surfaces spécifiques et du volume poreux en se servant de l'équation BET dont la forme linéaire est la suivante :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (26)$$

Où :

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

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

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

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

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

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K).

L'équation BET n'est généralement applicable que dans 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 $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ donne la pente $\frac{C-1}{C \cdot V_m} = \alpha$ et l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C \cdot V_m} = \beta$. On peut alors déterminer graphiquement les valeurs de V_m et C . Ce qui nous conduit à calculer la surface spécifique BET (S_{BET}) en se servant de la relation suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (27)$$

Avec :

N : Nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$)

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

Pour l'azote à 77K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$ ce qui nous conduit à :

$$S_{BET} = 4,356 V_m \quad (28)$$

Le volume poreux total obtenu par la méthode de Gurvitch correspond à la quantité adsorbée à saturation en supposant que l'adsorbat dans les pores est à l'état liquide et qu'il remplit tout le volume disponible [51].

Le volume poreux total (V_P) en (cm^3/g) est donné par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{M.V_{ads}}{\rho.V_M} \quad (29)$$

Avec : ρ : Masse volumique de l'azote (0,808 g/ cm³)

Avec :

V_{ads} : Volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P ;

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

$$V_p = 0,0015468. V_{ads}$$

I.6.3.1. Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35 K

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77,35K obtenue pour notre adsorbant est tracée sur la figure 9

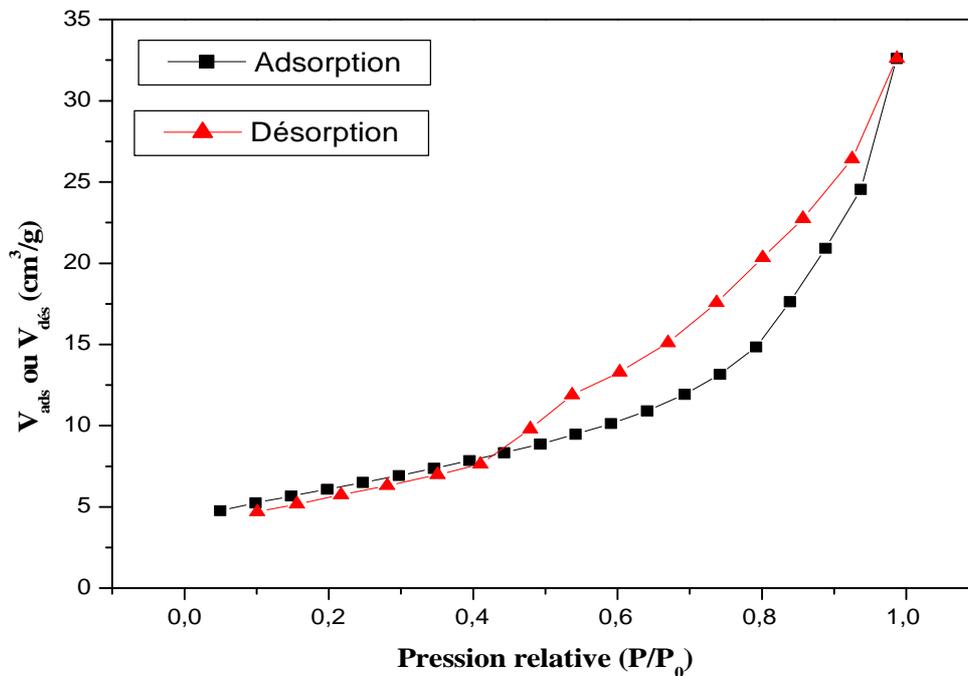


Figure 9 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur notre échantillon de phosphate (FF).

La forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre échantillon s'apparente 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 est de type H₃. Elle est rencontrée dans les isothermes de type II, caractéristiques des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Ce sont les caractéristiques d'un solide mésoporeux.

I.6.3.2. Détermination de la surface spécifique

L'équation BET 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 du premier membre de l'équation BET $\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

On obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β permettant de déterminer les constantes V_m et C . A partir de ces constantes on trouve la surface spécifique de notre échantillon.

Nos résultats sont représentés sur la figure 10

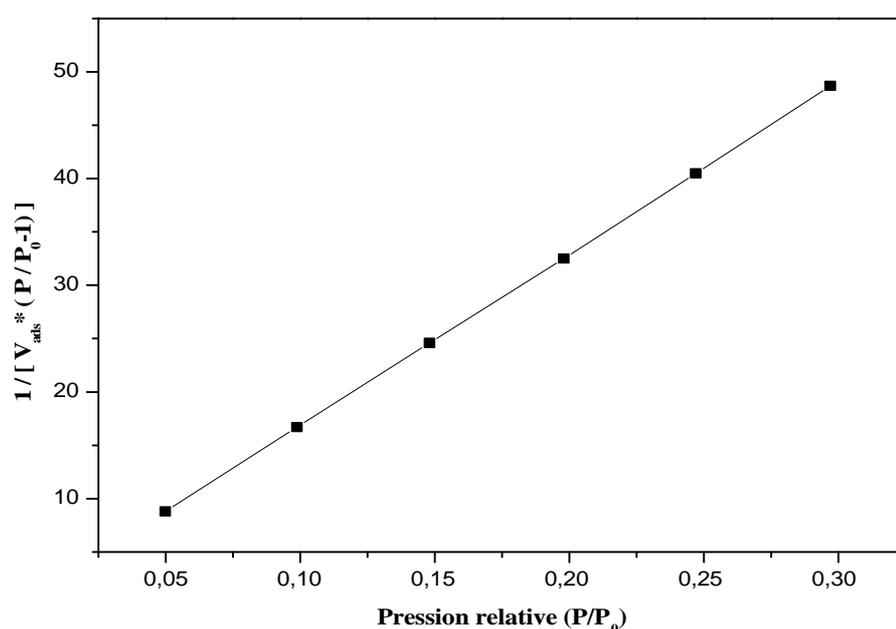


Figure 10 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote

L'exploitation de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'accéder à la constante C et V_m , et de déduire la surface spécifique de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Résultats du modèle BET.

Absorbant	Pente (α)	Ordonnée à l'origine (β)	C	V_m (cm ³ /g d'adsorbant)
FF	161.11	0.7182	225.325	0.0062

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposé liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d'un gramme de solide [52]. Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenu en conditions STP (Standard Temperature Pressure) par le coefficient de conversion qui est égal à 0.001547 [53].

A partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77.35 K, nous pouvons déduire le volume poreux total ainsi que la surface spécifique de notre adsorbant.

Tableau 9 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant.

Adsorbant	P/P_0	Volume poreux total (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
FF	0.98686	0.005042	25.92

La valeur du volume poreux ($0.005042 \text{ cm}^3/\text{g}$) montre que le phosphate naturel utilisé possède une faible porosité.

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous donnerons les résultats de l'étude de l'adsorption du colorant Jaune Bézacryl (JB) et l'influence de certains paramètres sur l'adsorption

II.1. Résultats et discussion des tests d'adsorption

Dans cette partie, nous étudierons l'influence de certains paramètres : Le temps de contact, la concentration, le pH de la solution de colorant, la vitesse d'agitation, la température du milieu réactionnel et la masse de l'adsorbant, sur la quantité de colorant JB adsorbée.

Nous nous intéresserons aussi à la cinétique d'adsorption du colorant JB, ainsi qu'à la modélisation des isothermes d'adsorption.

II.1.1. Influence du temps de contact et de la concentration initiale en colorant JB

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant JB par notre adsorbant (FF) 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 40, 60, 80 et 100 mg/L, les résultats sont représentés sur la figure 11.

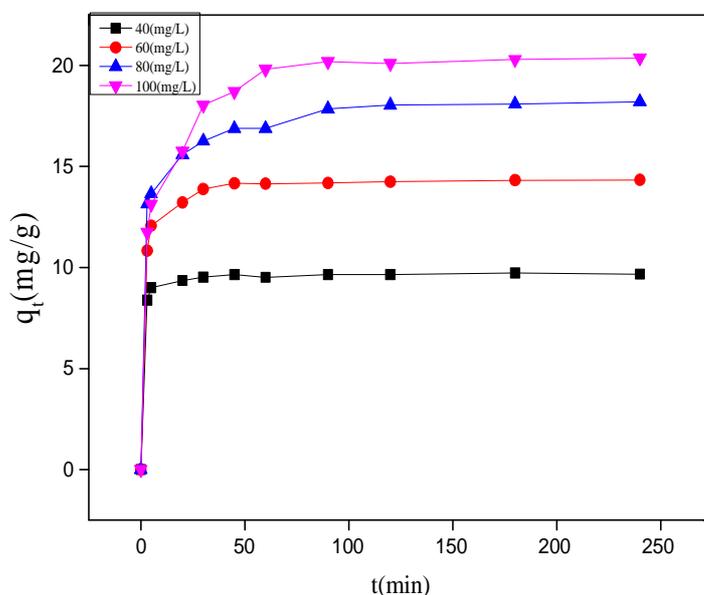


Figure 11 : Evolution de la quantité de colorant JB adsorbée en fonction du temps de contact. (pH=6 ; m=0.2g ; ω =300trs/min ; V=50mL et T=25°C).

Il ressort des courbes de la figure 11, que la vitesse d'adsorption du colorant JB par le phosphate (FF) évolue rapidement pendant les 20 premières minutes, ensuite nous observons une stabilisation. Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre l'adsorbat en solution aqueuse et l'adsorbat fixé par le solide.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption du colorant JB adsorbé, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbat pour le reste de nos expériences à 3 heures.

La cinétique d'adsorption rapide observée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'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 de forces de répulsion entre les molécules de colorant adsorbées et celles qui se trouvent en solution. La quantité de JB adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [54].

II.1.2. Influence de la concentration initiale en adsorbat

L'effet de la concentration initiale (C_0) en colorant sur la quantité adsorbée est donné sur la figure 12.

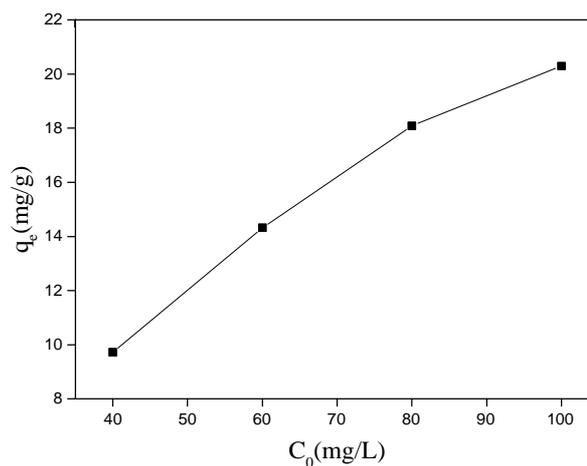


Figure 12 : Influence de la concentration initiale en adsorbat sur la quantité fixée à l'équilibre (pH=6 ; m=0.2g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; t_e =180min et T=25°C).

Il est évident au regard de cette figure que la capacité d'adsorption des phosphates croît avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant, il n'y a pas de palier dans la gamme des concentrations étudiées. Donc le taux de saturation n'est pas encore atteint et que le phosphate pourrait adsorber des quantités de colorant JB plus importantes, il aurait fallu augmenter les concentrations pour déterminer le seuil de saturation.

II.1.3. Influence de la concentration de la suspension de phosphate sur le taux d'élimination

Nous représentons sur la figure 13, l'évolution du taux d'élimination du colorant JB en fonction de la concentration de la suspension de phosphate (R (g/L)).

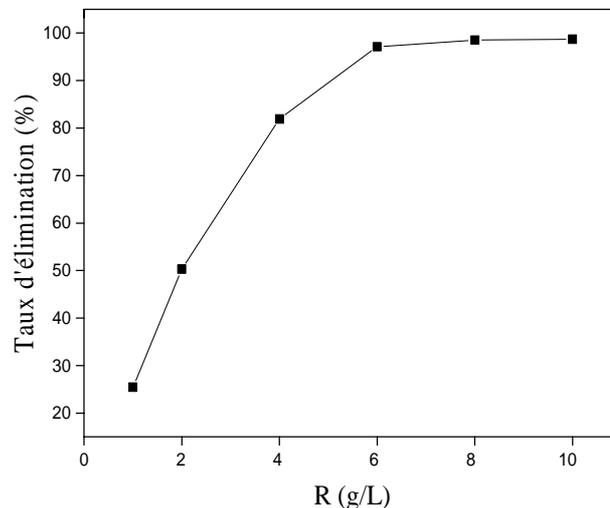


Figure 13 : Évolution de la quantité de colorant JB adsorbé en fonction de la concentration de la suspension de phosphate.

(pH=6 ; $\omega=300$ trs/min ; V=50mL ; $C_0=100$ mg/L ; $t_e=180$ min et T=25°C).

Nous constatons que le taux d'élimination du colorant JB augmente au fur et à mesure que la concentration de la suspension de phosphate croît, ensuite on obtient un palier. Le taux d'élimination maximal (98,64%), est atteint pour une concentration en phosphate de 8 g/L. L'augmentation de la masse de phosphate, engendre l'accroissement du nombre de sites actifs, ce qui entraîne l'augmentation du taux de décoloration. Quand la concentration en phosphate dépasse une certaine valeur, le rendement devient constant car l'ajout de phosphate

n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats [31].

II.1.4. 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 JB sur le phosphate a été menée par la mise en contact de 50 mL de solution de colorant de concentration 100 mg/L, avec 0.4g de phosphate. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14.

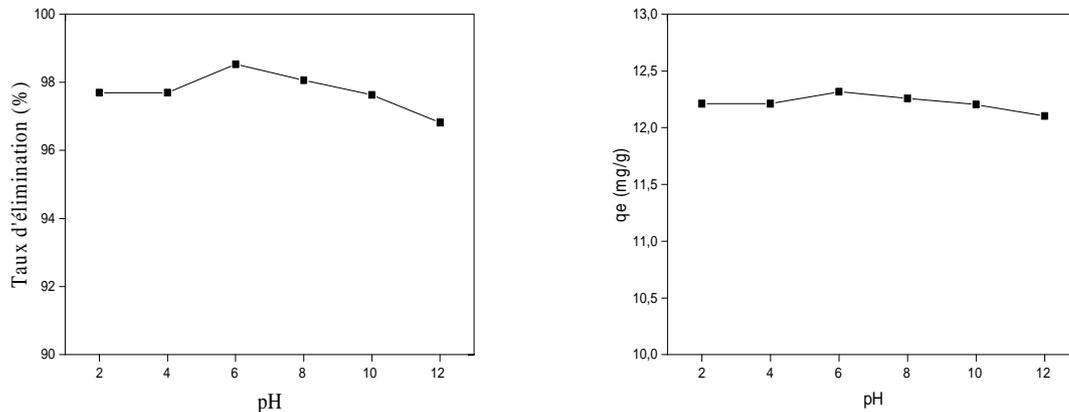


Figure 14 : Évolution de la quantité de colorant JB adsorbée en fonction du pH
($m=0.4g$; $\omega=300\text{trs/min}$; $V=50\text{ mL}$; $C_0=100\text{ mg/L}$; $t_e=180\text{min}$ et $T=25^\circ\text{C}$).

Les résultats obtenus, montrent que la variation du pH n'a pas d'effet important sur le phénomène d'adsorption du colorant (JB).

II.1.5. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière, elle a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du colorant. Mais l'agitation forte fait plaquer les grains de la suspension contre les parois du réacteur ce qui engendre la diminution de l'aire superficielle libre.

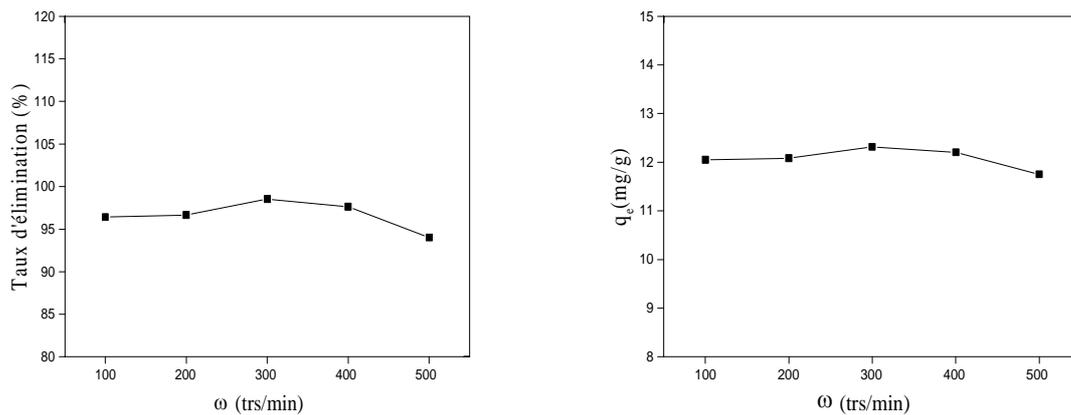


Figure 15 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du colorant JB
(pH=6 ; m=0,4g ; V=50mL ; C₀=100mg/L ; t_e=180min et T= 25°C)

Les résultats obtenus, montrent que la variation de la vitesse d'agitation n'a pas d'effet important sur le phénomène d'adsorption du colorant (JB).

II.1.6. Influence de la température et détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de JB adsorbée a été réalisée à différentes températures, 28, 36, 50 et 60°C, par la mise en contact de 50 mL de solution colorante de concentration initiale de 100 mg/L à pH 6, avec une masse d'adsorbant de 0.4g. La vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 300 trs/min.

Sur la figure 16, nous représentons le taux d'élimination du colorant JB en fonction de la température du milieu réactionnel. Ces résultats montrent que la température n'a pas d'effet important sur l'adsorption du jaune bézacyl.

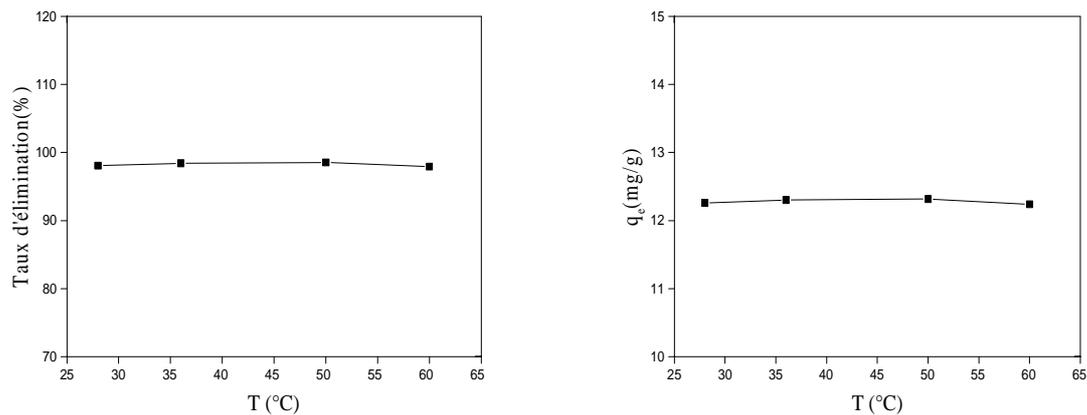


Figure 16 : Influence de la température sur l'adsorption du colorant JB
(pH=6 ; m=0.4g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; C_0 =100mg/L et t_e =180min)

L'étude thermodynamique a permis de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que les variations standard de : l'enthalpie (ΔH°), l'énergie libre (ΔG°) et de l'entropie (ΔS°), pour l'adsorption du colorant JB par notre adsorbant. Ces paramètres ont été calculés à partir des relations (16,1, 21 et 22) et les valeurs sont rassemblées dans le tableau 10. La constante d'équilibre (K_d) du processus d'adsorption est égale à q_e/C_e . Les variations de l'enthalpie échangée (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) pour notre adsorbant sont déterminées en partant de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$.

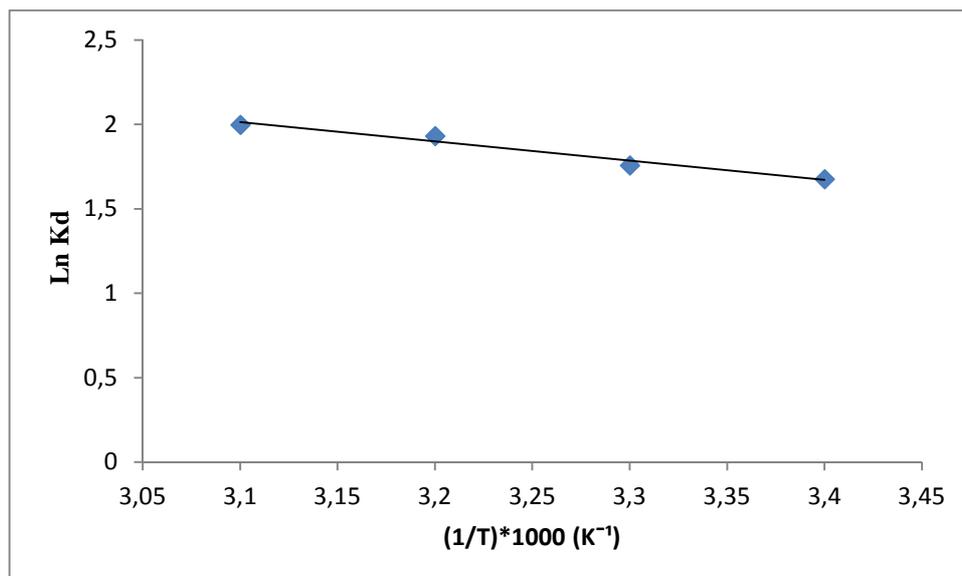


Figure 17 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$
(pH=6 ; m=0.4g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; C_0 =100mg/L ; t_e =180min)

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié

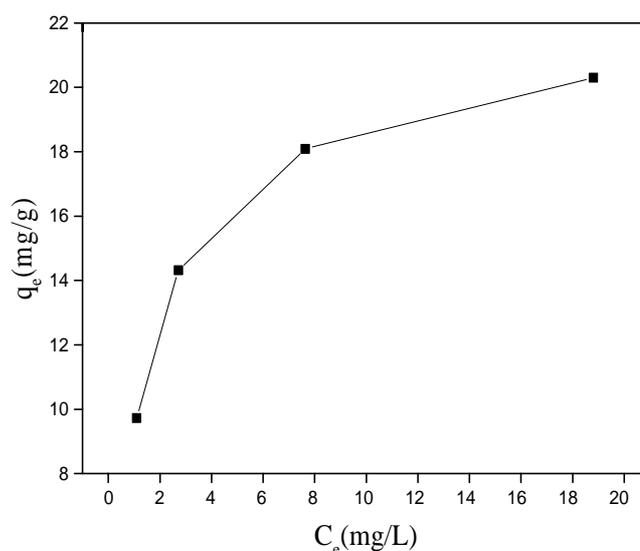
T (K)	ΔH° (J/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
301	10.6103	46.08	-13,86
309			-14,23
323			-14,87
333			-15,33

Il ressort des résultats du tableau 10 que :

- Les valeurs négatives de ΔG° , signifient que le processus d'adsorption est spontané ;
- Le signe positif de ΔH° , démontre le caractère endothermique de la réaction et sa valeur (10,61 J/mol) < 50 kJ/mol, montre qu'il s'agit d'une adsorption physique.
- Le signe positif de ΔS° , signifie un accroissement du désordre moléculaire des molécules de colorant en passant de la solution de colorant à la surface du phosphate.

II.2. Etude de l'isotherme d'adsorption

D'une manière générale, les isothermes d'adsorption traitent la distribution des molécules de l'adsorbat entre la solution et la surface du matériau adsorbant. Ce partage obéit à des relations précises qui représentent la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre. Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté les quantités du colorant adsorbées à l'équilibre en fonction des concentrations de la solution de colorant à l'équilibre. Nos résultats sont représentés sur la figure 18.

**Figure 18** : Isotherme d'adsorption du colorant JB.

(pH=6 ; m=0.4g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; t_e =180min ; T=25°C).

Il ressort de cette figure que l'isotherme est de type L. Elle est généralement obtenue lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption.

II.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous traitons dans cette partie la modélisation des isothermes d'adsorption par les modèles de, Langmuir, Freundlich et Temkin.

II.3.1. Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e est représentée sur la figure 19.

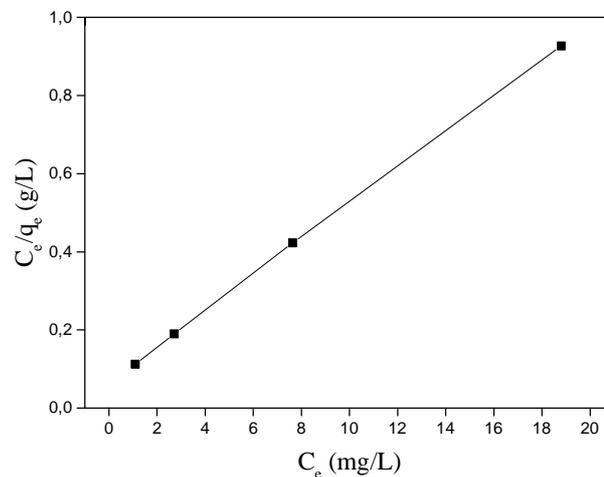


Figure 19 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (pH=6 ; m=0,2g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; t_e =180min et T=25°C).

Les résultats de la transformée de Langmuir ont montré une bonne linéarité. Le tableau 11 regroupe les valeurs des paramètres de Langmuir, calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite observée sur le graphique et les valeurs du R_L .

Tableau 11 : Valeurs des constantes du modèle de Langmuir

T (°C)	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L				R ²
			40 (mg/L)	60 (mg/L)	80 (mg/L)	100 (mg/L)	
25	21,7865	0.7008	0.0344	0.0232	0.0175	0.0141	0.9999

Il ressort des résultats du tableau 11 que :

- La valeur du coefficient de corrélation obtenu ($R^2=0.9999$) montre que l'adsorption du colorant JB sur la fraction fine de phosphate obéit au modèle de Langmuir.
- Les valeurs de R_L calculées selon l'équation (4) sont comprises entre 0 et 1 ce qui signifie que l'adsorption du colorant JB sur FF est favorable.

II.3.2. Modèle de Freundlich

Le tracé de $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, est représenté sur la figure 20. Cette dernière nous permet de calculer les constantes de Freundlich K_F et $1/n$.

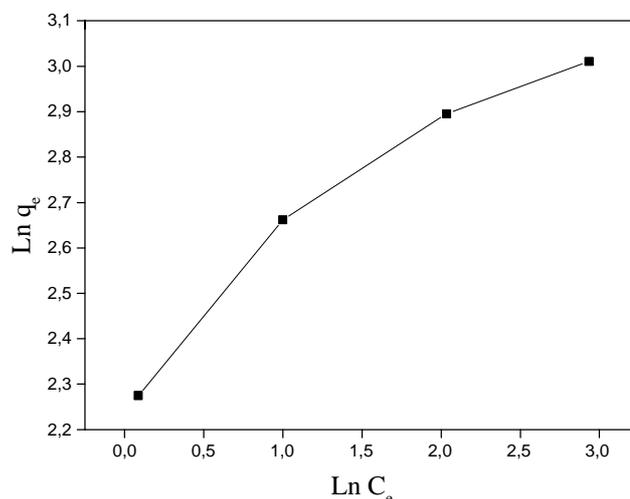


Figure 20 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (pH=6 ; m=0,2g ; $\omega=300$ trs/min ; V=50mL ; $t_e=180$ min et T=25°C).

Les résultats ainsi le coefficient de corrélation sont rapportés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Valeurs des constantes de Freundlich.

Adsorption	T (°C)	K_F	n	1/n	R^2
FF	25	10,2267	3.9262	0.2547	0.9703

Il ressort du tableau 12 que :

- La valeur du coefficient de corrélation obtenu selon le modèle de Freundlich est inférieure à celui du modèle de Langmuir, ce qui signifie que l'adsorption du colorant JB obéit plus au modèle de Langmuir.
- La valeur du paramètre 1/n est inférieure à 1, les isothermes sont alors de type L.
- La valeur de n est comprise entre 2 et 10, donc l'adsorption du colorant JB sur la fraction fine de phosphate est favorisée.

II.3.3. Modèle de Temkin

L'application du modèle de Temkin sous sa forme linéaire équation (8), c'est-à-dire en portant q_e en fonction de $\ln C_e$ est représentée sur la figure 21.

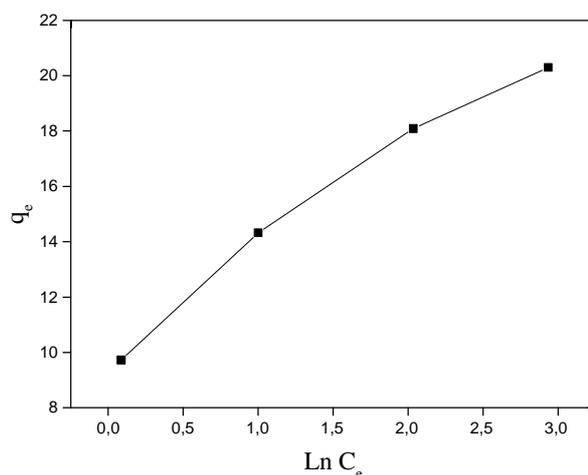


Figure 21 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin.
(pH=6 ; m=0,2g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; t_e =180min et T=25°C).

Les valeurs des paramètres de Temkin sont rapportées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs des constantes de Temkin

Adsorption	T (°C)	B (kJ/mol)	A (L/mg)	R ²
FF	25	3,7057	14.8569	0,9893

Les valeurs du coefficient de corrélation obtenu selon les trois modèles montre que l'adsorption obéit plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich et celui de Temkin. On conclue que l'adsorption du colorant Jaune Bézacryl obéit au modèle de Langmuir qui suggère que :

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

II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour connaître le mécanisme limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies trois modèles dont le premier ordre, le second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire ont été appliqués dans cette étude. L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction de formes linéaires pour chacun.

II.4.1. Modèle cinétique de premier ordre

L'étude a porté sur la variation de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps. Nous représentons sur la figure 22 le modèle cinétique de premier ordre.

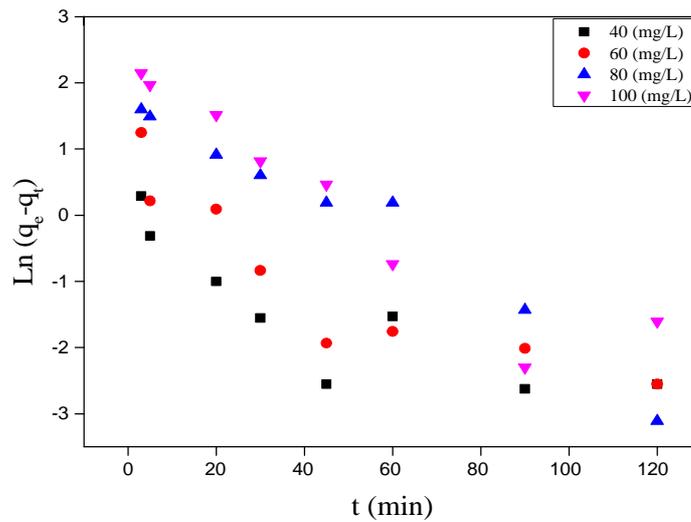


Figure 22 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption selon le modèle de premier ordre pour les différentes concentrations en colorant JB. (pH=6 ; m=0,2g ; $\omega=300$ trs/min ; V=50mL ; $t_e=180$ min et T=25°C).

Les points de la figure 22 ne correspondent pas aux tracés des droites, ce qui nous indique que le modèle cinétique de premier ordre n'est pas applicable dans ce cas. Par conséquent, la cinétique d'adsorption n'est pas de premier ordre.

II.4.2. Modèle cinétique de second ordre

L'étude de la cinétique de second ordre a porté sur la variation de t/q_t en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 23.

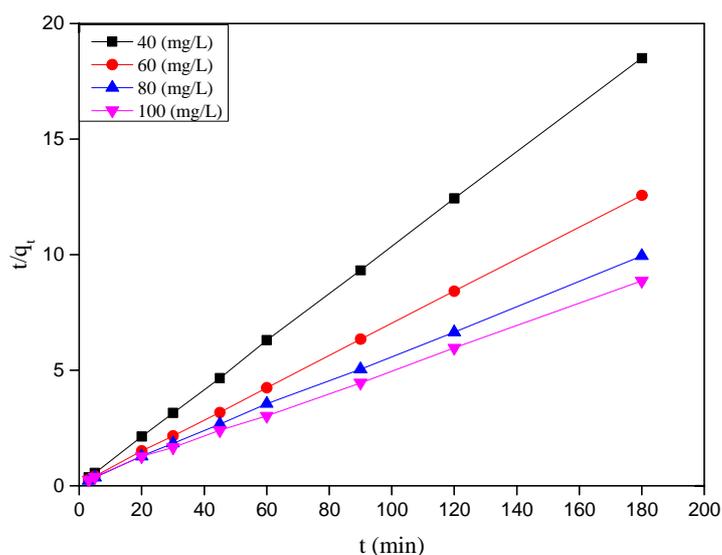


Figure 23 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du modèle de second ordre pour les différentes concentrations en colorant JB. (pH=6 ; m=0,2g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; t_e =180min et T=25°C).

Il est à noter que l'ensemble des courbes t/q_t obtenues en fonction du temps sont des droites.

Les pentes de ces dernières ont permis de déduire les constantes de vitesse K_2 . Les résultats sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Paramètres de la cinétique de second ordre

C_0 (mg/L)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e exp (mg/g)	q_e cal (mg/g)	R^2
40	0,1434	9,7274	9,97399	0,999
60	0,0608	14,3206	14,3988	0,999
80	0,0183	18,0893	18,3553	0,999
100	0,0126	20,2979	20,7598	0,999

Nous remarquons que le modèle de second ordre donne une excellente description de la cinétique d'adsorption de notre colorant JB sur notre échantillon de phosphate puisque les

coefficients de corrélation sont très proches de 1. De même les valeurs de q_e exp sont proches de q_e cal.

II.4.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La figure 24 représente le modèle cinétique de diffusion interne des différents adsorbants pour les différentes concentrations en colorant.

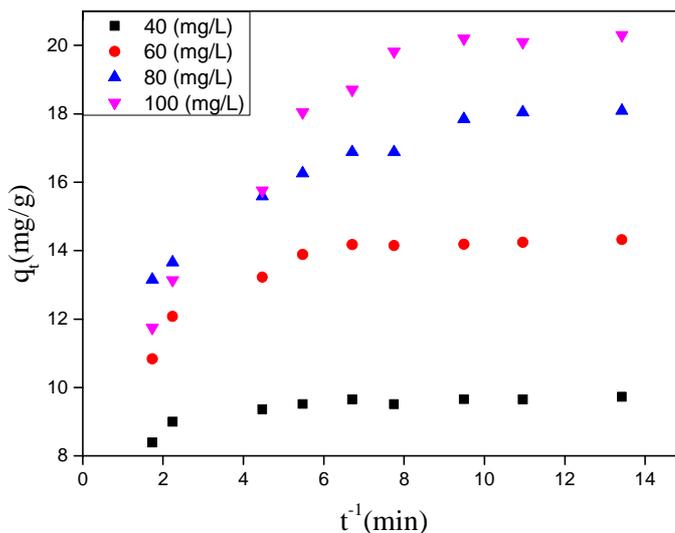


Figure 24 : Représentation graphique selon le modèle de diffusion interne pour les différentes concentration du colorant JB.

(pH=6 ; m=0,2g ; ω =300trs/min ; V=50mL ; t_e =180min et T=25°C).

L'application de l'équation établie par Weber et Morris aux résultats expérimentaux ne conduit pas à la représentation de portions de droite en raison de non linéarité des points expérimentaux dans les intervalles de temps considérés comme le montre les figures 24.

De ce fait, la cinétique n'est pas régie par la diffusion interne. Ceci peut être expliqué par l'adsorption des molécules de colorant sur la surface externe de l'adsorbant.

Nous concluons que la cinétique d'adsorption du colorant est régie par le modèle de second ordre.

Conclusion

Conclusion

Notre étude a porté sur l'élimination d'un colorant, le Jaune Bézacryl par des rejets de phosphates de Djebel Onk de granulométrie inférieure à 100 μ m, fraction fine (FF). L'objectif visé à travers ce travail est la valorisation de matériaux minéraux locaux, pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants.

La caractérisation physico-chimique effectuée sur l'échantillon de phosphate par différentes méthodes d'analyses (DRX, IRTF et BET), a permis d'aboutir aux résultats suivants :

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X, a montré que notre échantillon de phosphate, contient de la dolomite comme minéral principal qui peut être responsable de sa coloration (beige) et du carbonate fluoapatite, la fluorapatite, du carbonate hydroxylapatite, du quartz et de la calcite comme minéraux secondaires ;

L'analyse effectuée par spectrophotométrie Infrarouge a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxyles de l'apatite. Les raies caractéristiques des éléments phosphatés ne sont pas très intenses en revanche les raies de la phase dolomitique sont intenses.

La mesure texturale par la méthode B.E.T a montré que la forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre adsorbant, s'apparente au type II de la classification de l'I.U.P.A.C, en raison de l'absence de palier de saturation. La boucle d'hystérésis observée semble 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 effectués ont montré que :

La capacité d'adsorption des phosphates croit avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.

Le taux d'élimination maximal (98,64%), est atteint pour une concentration en phosphate de 8 g/L, à pH 6, à une vitesse d'agitation de 300 trs/min.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du colorant jaune bézacryl a montré que la température affecte peu la capacité d'adsorption du colorant. La valeur de ΔH calculée est inférieure à 50 kJ/mol et positive, ce qui montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique. Les valeurs négatives de ΔG^0 , montrent que le processus est spontané.

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, nous concluons que le modèle le plus adapté à l'adsorption de notre colorant est le modèle de Langmuir. L'isotherme d'adsorption, est de type L. Elle est généralement obtenue lorsque les molécules de soluté s'adsorbent à plat sur le solide et qu'il n'y a pas de compétition entre les molécules du solvant et celles du soluté pour l'occupation de sites d'adsorption.

En guise de perspective, il serait intéressant d'effectuer des tests d'adsorption sur d'autres polluants (organiques et inorganiques) et sur des phosphates traités thermiquement et chimiquement.

Références bibliographiques

- [1] : E.ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat. Université de Strasbourg-France, (2011).
- [2] : TERCHI SMAIL, adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution, mémoire de magister, université Mentouri-Constantine. Département de chimie, (2009).
- [3] : L.MOULAHCENE, Elaboration et caractérisation de matériaux polymériques pour l'extraction de molécules organiques modèles, Thèse de doctorat. Université A.Mira de Béjaia, (2015).
- [4] : CHITOUR C E, volume II, Ed OPU, Alger, (1992)
- [5] : N'GUESSAN JOACHIM KROU, Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat. Université de TOULOUSE, (2010).
- [6] : C.H. GILES, D. SMITH, J. Colloid Interf. Sci.vol 47, P 755-765, (1974).
- [7] : M. BELMOUDEN, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- [8] : R. B. MOULAY, Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois, Thèse de doctorat, Henri Poincaré, Nancy-I, France, (2004).
- [9] : M.RICHOU, Étude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTUROR, thèse de doctorat, Université de Provence, (2007).
- [10] : F.ROUQUEROL ET COLL. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'Ingénieur, P1050.
- [11] : F. ROUESAC, A. ROUESAC, Analyse chimique, methode et technique instrumentales moderns, Edition Dunod ; Paris, (2000).
- [12] : M.IRAM, CHEN GUO, YUEPING GUAN, A.ISHFAQ, HUIZHOU LIU. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres. Journal of Hazardous Materials, 181, P 1039-1050, (2010).
- [13] : GRÉGORIO CRINI, HARMEL NDONGO PEINDY. Adsorption of C.I. Basic Blue 9 on cyclodextrin-based material containing carboxylic groups. Dyes and Pigments, vol 70, P 204-211, (2006).
- [14] : P. MOLLE, Filtres plantes de roseaux: limites hydrauliques et rétention du phosphore, Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, France, (2003).
- [15] : 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, P 2645-2658, (2006).

- [16] : ALOK MITTAL, DIPIKA KAUR, JYOTI MITTAL. Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, vol 163, P 568-577, (2009).
- [17] : F. A. BATZIAS, D. k. SIDIRAS, Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems, *Bioresource Technology*, (2007).
- [18] : 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, P 89-104, (2006).
- [19] : S.H. LIN, R. S. JUANG, Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials B*, vol 92, P 315-326, (2002).
- [20] : Y.ONAL, C. AKMIL. BAÇAR, Ç. SARICI. OZDEMIR, Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon>>, *journal of Hazardous Materials*, vol 146, P 194-203, (2007).
- [21] : ZEMOURA ABD EL KADER, Étude comparative de quelque méthode de dosage du phosphate assimilable des sols calcaire à des sols semi-arides, *Mémoire d'ingénieur ; Université de ELHADJ LAKHDAR de Batna*, (2005).
- [22] : C.BLIEFERT,R.PERRAUIB, *chimie de l'environnement de Boeck,France*, (2001).
- [23] : N.MALEK.BENABDESLAM,Influence de la matière organique du phosphate noir de Djebel-Onk (Tébessa-Algérie) sur le procédé de traitement, *Thèse de Doctorat, Université A.Mira de Béjaia*,(2007).
- [24] :M.A.ROLANDO,R.MALHERB,Adsorption and diffusion in nanoporous material,*Taylor and Francis Group*,(2007).
- [25] : A.FISCHER . G, JEROME. D.,-*Geochimistry of minerals Containing Phosphorus, Environmental Phosphorus Handbook – John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney,Toronto*,(1973).
- [26] : Mc CLELLAN. G.H et LEHR J.R,- *Cristal chemical investigation of natural apatites.Amer. Min.*54, (1969).
- [27] : M.SLANSKY, *Géologie des phosphates sédimentaires, Mém.B.R.G.M.n°114, France*, vol 92, (1980).
- [28] : D.N.MISRA, Reaction of Alizarin red with hydroxyapatite stoichiometry and surface effect. *Colloid and surfaces*, P 181-187, (1992).
- [29] : J.P.PRIAN, P.PORTIAL, *Etude de développement du gisement phosphate de Djebel-Onk (Algérie), R apport d'entreprise géologique BRGM N°36064.DEX-DMM, Juin* (1993).

- [30] : H.LEILA,B.SAMIA, Adsorption d'un colorant organique sur les phosphates naturels issus de la région de Djebel Onk, Mémoire de Master, BEJAIA(2011).
- [31] : N.BARKA, Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photolytique sur TiO₂ supporté, Thèse doctorat Université IBN ZOHR. (2008).
- [32] : F.MALASH,M.IEL-KHAIARY, Methyleneblue adsorption by the waste of Abu – Tartour phosphate rock, journal of colloid and Interface Science, vol 384, P 537-545,(2010).
- [33] : Archive de documents de la FAO, Evaluation des phosphates naturels pour l'application directe, département du développement durable(2008).
- [34] : P.BLAZY, E.A.JDID, Fragmentation appliquée aux minerais métalliques, Techniques de l'ingénieur, (2001).
- [35] : N.BEZZI, Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled EL Hadba Djebel-Onk (Tebessa), Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif, (2005).
- [36] : 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, P 319-326, (2009).
- [37] : M.CAPON,V.COURILLEU, C . VALETTE. Chimie des couleurs et des odeurs.Nantes, Culture et technique. (1999).
- [38] : DJ.CHWKI, Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Thèse de doctorat Université Mohamed Khider Biskra. (2014).
- [39] : N.LAMRI, Élimination de colorant orang II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [40] : M.SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons actifs microporeux : Approche théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, université de Neuchâtel, Suisse, (2002).
- [41] : C.CHITOUR, Physico-chimie des surfaces, 2ème édition augmenté, OPU, (2004).
- [42] : C.BLIEFERT, R.PERRAUD , Chimie de l'environnement. De Boeck, France, (2001).
- [43] : Z.ELODIE, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [44] : VINCENT ROCHER, Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique, Thèse de doctorat. Université de pierre et Marie Curie (2008).

- [45] : P.VANDEVIVERE .C., BIANCHI R. AND VERSTRAETE W., Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies, J. Chem. Technol. Biotechnol, vol 72, P 289-302, (1998).
- [46] : TAMAI H., YOSHIDA T., SASAKI M. AND YASUDA H. Dye adsorption on mesoporous activated carbon fiber obtained from pitch containing yurium complex, Carbon, vol 37, P 983-989,(1999).
- [47] : HAO OJ., KIM H. and Chiang PC., Decolorization of wastewater. Crit. Rev., Environ. Sci. Technol., vol 30, P 449-502,(2000).
- [48] : Lin S.H. and Lo C.C., Treatment of textile wastewater by foam flotation. Environ. Technol., vol 17, P 841-9,(1996).
- [49] : SKOOG, W.HOLLER, « chimie analytique ».
- [50] : F.BOUDRAHEM , Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale , Thèse de doctorat. Université A.Mira de Béjaia. (2012).
- [51] : G. LEOFANTI, M. PADOVAN, G. TOZZOLA, B. VENTURELLI. Surface area and pore texture of Catalysts. CatalysisToday, vol 41, P 207-219. (1998).
- [52] : F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LIE WELLYN, R.DENOYEL et J.ROUQUEROL, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, Technique de l'Ingénieur P1050.
- [53] : S.KORICHI, A.ELIAS, A.MEFTI, characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation, Applied Clay Science vol 42, P 432-438, (2009).
- [54] : B.H.HAMEED, Spent tea leaves: A new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials vol 161, P 753-759, (2009).

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 valoriser les rejets du minerai de phosphates naturels de Djebel Onk (Tébessa-Algérie), dans l'élimination de polluants organiques (Jaune bézacryl).

L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption du jaune bézacryl par les rejets de phosphate de granulométrie inférieure à 100 μm , a montré que les conditions favorables pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal sont : Concentration de la suspension en phosphate $R = 8 \text{ g/L}$; pH de la solution de colorant égal à 6 ; Vitesse d'agitation $\omega = 300 \text{ trs/min}$ et la température du milieu réactionnel $T = 25^\circ\text{C}$. 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, nous concluons que le modèle le plus adapté à l'adsorption de notre colorant est le modèle de Langmuir. La valeur de ΔH calculée est inférieure à 50 kJ/mol et positive, ce qui montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique.

Mots-clés : Adsorption, Phosphate, colorant.

Abstract

The dyes present in discharges from the textile industry represent a real danger to humans and the environment, due to their stability and their low biodegradability. Our job was to promote the release of phosphate rock ore Jebel Onk (Tebessa-Algeria), in the removal of organic pollutants (Yellow bézacryl).

The study of the influence of some parameters on the adsorption capacity of yellow bézacryl by the particle size of phosphate releases less than 100 microns, has shown that favorable conditions for obtaining a maximum removal rate are: Concentration of suspension in phosphate $R = 8 \text{ g / L}$; pH of the dye solution equal to 6; ω stirring rate = 300 rev / min and the reaction temperature $T = 25^\circ \text{C}$. The modeling of the experimental values by different kinetic models showed that the kinetics is governed by the second-order model. From the values of various parameters of mathematical models, we conclude that the most suitable model for the adsorption of the dye is our Langmuir model. The calculated value of ΔH is less than 50 kJ / mol and positive, which shows that the adsorption is endothermic and physical.

Keywords: Adsorption, phosphate, color.