

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



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

Mémoire de Master

Présenté par :

M^{elle} HOCINE Sabrina

M^{elle} ASSAM Karima

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

Spécialité : analyse

ELIMINATION DU CADMIUM PAR ADSORPTION SUR LE PHOSPHATE NATUREL ALGERIEN (DJEBEL ONK)

Soutenu le : 23/06/2013

Devant le jury composé de :

M ^{me} H. ISSAADI	Maitre Assistante A (U.A.M.B)	Présidente
M ^{elle} S. HAMOUDI	Maitre Assistante B (U.A.M.B)	Examinatrice
M ^{me} F. MENDIL	Doctorante (U.A.M.B)	Examinatrice
M ^{me} Z. BENKHODJA née GRABA	Maitre Assistante A (U.A.M.B)	Encadreur

2012/2013

Remerciements

Avant tout, nous remercions le Dieu pour le courage, la patience et la santé qu'il nous a donné.

Ce travail a été réalisé aux laboratoires de chimie des sciences Exacte et au laboratoire de Génie des procédés de l'université A/Mira de Bejaïa sous la direction de M^{me} BEN KHOJDA Zahra.

Nous tenons Madame à vous exprimer notre profonde gratitude pour avoir dirigé ce travail, pour l'opportunité qui nous a été donnée de travailler sur ce sujet et la confiance qui nous a été accordée. Il nous est agréable aussi de vous témoigner toute notre reconnaissance pour les conseils fructueux, les remarques pertinentes, les nombreuses qualités et compétences dont vous avez su nous faire profiter. Grâce à vous on a beaucoup appris.

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

Nos remerciements vont aussi à toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. On pense aux membres de l'équipe de laboratoire de Génie des procédés.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ceux que j'ai aimé tant et dont je suis très fière d'avoir comme parents et que tout les mots du monde ne peuvent exprimer l'amour et le respect que je leur porte : ma mère, mon père et pour leur soutien et leurs sacrifices.

Mes chères sœurs : Nawel, Kaïssa et Sara.

Mon trésor époux Fatah et sa famille.

Ma grand-mère Yaya que j'admire beaucoup.

Ma tante Nadia et sa famille (Samy, Iness, Lyssia).

Tous les membres de ma famille sans exception.

Toute la promotion 2^{ème} année master chimie-analyse 2013.

Tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail

Enfin, un merci tout particulier à mes amis : Karima, Wassila,

Fatima, Fahima, Kheïdja, Nabila et Hakïma.

Sabrina

Liste des abréviations

Caractères Grecs

α		Pente de la droite transformée BET.
β		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
δ		Coefficient d'affinité de la vapeur.
ρ	g/cm ³	Masse volumique
σ		Tension superficielle de l'adsorption.
σ_0		Tension superficielle à la surface recouverte de soluté.
Γ	mol/cm ²	Concentration superficielle.
ΔG	J/mol	Variation de l'enthalpie libre.
ΔG°	J/mol	Variation de l'enthalpie libre standard.
ΔH	J/mol	Variation de l'enthalpie.
ΔH°	J/mol	Variation de l'enthalpie standard.
ΔS	J/mol.K	Variation de l'entropie.
ΔS°	J/mol.K	Variation de l'entropie standard.
θ		Angle incidente des rayons X, appelée angle de Bragg.
λ	Å	Longueur d'onde des rayons X incident.
λ_{\max}	Å	Longueur d'onde maximum.
σ	Å ²	Surface occupée par une molécule de vapeur.

Caractères Latins

A		Absorbance ou densité optique interne.
n		L'ordre de diffraction.
ε	l/mol.cm	Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure.
$d_{h,k,l}$		Distance inter-réticulaire correspondante à une famille de plans désignés par les indices de Miller (h k l).
1/n		Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.
maximale.		
A/V	cm ⁻¹	Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution.
C_i	mol/L	Concentration de l'élément à doser.
C		Constante BET caractéristique du système gaz-solide étudié.
C'		Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).
C_e	mg /L	Concentration de soluté à l'équilibre.
C_0	mg.L ⁻¹	Concentration initiale de la solution.
C_t	mg.L ⁻¹	Concentration résiduelle à l'instant t de la solution.
°C		Degré Celsius.
Cd		Cadmium
d		diamètre de l'adsorbat.
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.
FF		Fraction fine.
HCl		Acide chlorhydrique.
I_0		Intensité du faisceau lumineux incident, (Cd : candella).
I		Intensité du faisceau lumineux transmis, (Cd).

K_a		Constante de vitesse d'adsorption.
K_d		Constante de vitesse de désorption.
K_F	$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	Constante de Freundlich.
K_D	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
K_f	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion externe.
K_L	L/mg	Constante de Langmuir.
K_e		Constante d'équilibre d'Elovich.
K_2	$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Constante de vitesse de pseudo-second-ordre.
K_1	min^{-1}	La constante de vitesse de premier ordre.
L	cm	Longueur du trajet optique dans la flamme contenant l'élément à doser.
L	nm	Largueur moyenne des pores.
M	g/mol	Masse molaire
m	g	Masse de l'adsorbant.
mg		Milligrammes
N		Nombre d'Avogadro = $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
NaOH		Hydroxyde de sodium.
P/P_0	mm/Hg	Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'expérience.
q_t	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Quantité de soluté adsorbé à l'instant t.
q_e	mg/g	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant.
q_m	mg/g	Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire.
R	$\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$	Constante des gaz parfait
TPL ou BPL		Bône Phosphate of Lime.
S/m		Siemens par mètre.
$\mu\text{S}/\text{cm}$		Micro-siemens par centimètre
S_{BET}		Surface spécifique de BRUNAUER, EMMET et TELLER.
T	K	Température absolue.
V	L	Volume de la solution.
V_{ads}	cm^3/g	Volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant sous la pression
V_m		Volume de vapeur nécessaire pur recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.
V_p	cm^3/g	Volume poreux total.
V_M	cm^3/mol	Volume molaire de l'azote (22414).
W	tr/min	Vitesse d'agitation
x	mg	Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre.

Sigles

BET	BRUNAUER, EMMET et TELLER.
DRX	Diffractionnée au Rayons X.
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier.
IUPAC	International Union of Pure and Apply Chemistry.
SAA	Spectrométrie d'Absorption Atomique.

Liste des figures

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

Figure I.1 : Classification des isothermes selon Gilles et al.....	7
Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C	9
Figure I.3 : Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D)	11
Figure I.4 : Variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de $t^{1/2}$	18

Chapitre II : Généralités sur les métaux lourds

Figure II.1 : Procédés de traitement des eaux résiduaires chargées en métaux lourds.....	26
--	----

Chapitre III : Généralités sur les minerais de phosphate

Figure III.1 : Situation paléographique des gisements de phosphate de la région de Djebel-Onk à l'intérieur du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk.....	33
--	----

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

Figure I.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.	43
Figure I.1 : Schéma de principe de fonctionnement du spectrophotomètre d'absorption atomique.	45
Figure I.2 : Représentations des courbes d'étalonnage déterminées à différents pH	46

Chapitre II : Résultats et discussions

Figure II.1: Diffractogramme des RX.	47
---	----

Figure II.2 : Spectre IR d'échantillon de phosphate naturel.....	48
Figure II.3 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.....	49
Figure II.4 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K... ..	50
Figure II.5 : diagramme de t-plot.	52
Figure II.6 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.	54
Figure II.7 : Evolution de la quantité en Cd ²⁺ absorbée en fonction du temps de contact.....	55
Figure II.8 : Evolution du taux d'élimination de Cd ²⁺ en fonction de la concentration de phosphate.....	56
Figure II.9 : Isotherme d'adsorption de Cd ²⁺ sur le phosphate naturel	57
Figure II.10 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....	58
Figure II.11 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich	59
Figure II.12 : Représentation graphique selon le modèle de premier ordre.....	60
Figure II.13 : Représentation graphique selon le modèle de second ordre	61
Figure II.14 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour différentes ..	63
Figure II.15: Influence de la température sur l'adsorption de Cd ²⁺	64
Figure II.16 : variation de Ln(K _d) en fonction de (1/T).	65

Liste des tableaux

Chapitre I : Théorie de l'adsorption

Tableau I.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et la chimisorption.....	5
--	---

Chapitre II : Généralités sur les métaux lourds

Tableau II.1: Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement	21
---	----

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du cadmium.....	23
---	----

Chapitre III : Généralités sur les phosphates

Tableau III.1 : Production et réserves mondiales en phosphate naturel en 2011	31
---	----

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

Tableau I.1 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.....	37
--	----

Tableau I.2 : Propriétés physico- chimiques du sulfate de cadmium hydraté.....	41
--	----

Chapitre II : Résultats et discussions

Tableau II.1 : Composition minéralogique du phosphate naturel.	48
---	----

Tableau II.2 : Position et identification des bandes observées IR.....	49
--	----

Tableau II.3 : Résultats du modèle BET pour notre échantillon.....	51
--	----

Tableau II.4 : Volume poreux total et la surface spécifique de l'adsorbant.....	51
---	----

Tableau II.5 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.	53
---	----

Tableau II.6 : Valeurs des constantes de Langmuir.	59
Tableau II.7 : Valeurs de constantes de Freundlich.	60
Tableau II.8 : Constantes de vitesse K_1 et quantité de Cd^{2+} adsorbées à l'équilibre.....	61
Tableau II.9 : Constante de vitesse K_2 et quantités de Cd^{2+} adsorbées à l'équilibre.....	62
Tableau II.10 : Valeurs des constantes de diffusion interne particulaire.	63
Tableau II.11 : récapitulatif des valeurs d'enthalpie, d'énergie et d'énergie libre calculées dans l'intervalle de température étudié.	66



Table des matières

Table des matières

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE

Partie I : Etude bibliographique

Chapitre I : Théorie de L'adsorption

I. Introductionn.....	3
I.1. Définition de l'adsorption.....	3
I.2. Les différents types d'adsorption.....	3
I.2.1. L'Adsorption physique ou physisorption.....	3
I.2.1.a Adsorption physique non spécifique.....	4
I.2.1.b Adsorption physique spécifique.....	4
I.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption.....	4
I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	6
I.3.1. La nature de l'adsorbant.....	6
I.3.2 La nature de l'adsorbat.....	6
I.3.3 Les conditions opératoires.....	6
I.4. Classification des isothermes d'adsorption.....	6
I.4.1. Classification de Giles.....	7
I.4.1.a. L'isotherme convexe de type S.....	7
I.4.1.b. L'isotherme convexe de type L.....	7
I.4.1.c. L'isotherme de type H.....	8
I.4.1.d. L'isotherme de type C.....	8
I.4.2. Classification selon l'I.U.P.A.C.....	8
I.4.2.a. L'isotherme d'adsorption de type I.....	9
I.4.2.b. L'isotherme d'adsorption de type II.....	9
I.4.2.c. L'isotherme d'adsorption de type III.....	9
I.4.2.d. L'isotherme d'adsorption de type IV.....	10
I.4.2.e. L'isotherme d'adsorption de type V.....	10

I.4.2.f. L'isotherme d'adsorption de type VI	10
I.5. Le mécanisme de l'adsorption	10
I.6. Classification de la porosité	11
I.7. Modélisations des isothermes d'adsorption	11
I.7.1. Modèle de Langmuir	12
I.7.2. Modèle de Freundlich	13
I.7.3. Autres modèles.....	14
I.8. Cinétique d'adsorption.....	14
I.8.1. Modèles basés sur la réaction.....	15
I.8.1.1. Cinétique de premier ordre	15
I.8.1.2 Cinétique de second ordre.....	16
I.8.2 Modèles basés sur la diffusion.....	17
I.8.2.1 Modèle de diffusion externe	17
I.8.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	17
I.9. Etude thermodynamique	18
I.10. Différentes applications du processus d'adsorption	20

CHAPITRE II : Généralités sur les métaux lourds

II.1. Introduction	21
II.1. Définition.....	22
II.3. Le cadmium (Cd).....	22
II.3.1. Etat naturel.....	22
II.3.2. Propriétés physiques et chimiques.....	22
II.3.3. Utilisations.....	23
II.3.4. Effets sur l'environnement	24
II.3.5. Toxicité chez l'homme	25
II.4. Techniques de récupération des métaux lourds.....	25

CHAPITRE III : Généralités sur les phosphates

III.1. Conditions géologiques de formation des gisements phosphatés	27
III.2. Principales caractéristiques des phosphates naturels	27
III.2.1. Minéralogie	27
III.2.1.1 Les Apatites.....	28
III.2.1.2 Les minéraux de la gangue.....	28
III.2.2. Morphologie des phosphates.....	29
III.2.3.1 L'exogangue.....	29
III.2.3.2 L'endogangue.....	29
a) Le quartz.....	29
b) La matière organique	29
III.3. Chimie des phosphates	29
III.4. Domaines d'utilisation	30
III.5. Les phosphates dans le monde	31
III.6. Le phosphates Algériens	31
III.6. les phosphates de Djebel-Onk	32
III.6.1.1. Situation géographique.....	32
III.6.1.2. Les différents gisements.....	34
III.6.1.3. Caractéristiques générales	34

PARTIE II : Etude expérimentale
CHAPITRE I : Matériels et méthodes

I.1. Introduction.....	35
I.2. Matériels et réactifs.....	35
I.2.1 Matériels utilisés	35
I.2.2. Produits chimiques.....	36
I.2.3. Adsorbant.....	36
I.2.3.1. Préparation et caractérisation.....	36
I.2.3.1.1. Préparation des différentes fractions granulométriques.....	36
I.2.3.1.1.a. Echantillonnage.....	36
I.2.3.1.1.b.Tamisage	36
I.2.3.1.2. Caractérisation	37
I.2.3.1.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)	37

I.2.3.1.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	38
I.2.3.1.2.3. Mesures texturales (méthode BET)	38
I.2.3.1.2.3.1 Technique expérimentale	40
I.2.4. Adsorbat.....	41
I.3. Application des phosphates naturels dans l'adsorption des ions Cd ²⁺	41
I.3.1. Paramètres étudiés pour l'adsorption de Cd ²⁺	41
I.3.2. Préparation des solutions de Cadmium.....	42
I.3.3. Protocole expérimental	42
I.3.4. Méthode de dosage	43
I.3.4.1. Préparation des solutions étalons	43
I.3.4.2. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t	43
I.3.4.3. Détermination du taux de métal éliminé.....	43
I.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A)	44
a) Appareillage et fonctionnement	44
b) Loi de Beer Lambert	45

Chapitre II : Résultats et discussions

II.1. Caractérisation physico- chimique de l'adsorbant.....	47
II.1.1. Analyses minéralogiques par la diffraction des rayons X (DRX).....	47
II.1.2. Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	48
II.1.3. Mesures texturales (B.E.T).....	49
II.1.3.1. Isothermes d'adsorption d'azote à (77,35 K)	49
II.1.3. Détermination de la surface spécifique.....	50
II.1.3.3. Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique	51
II.1.3.4 Etude de la porosité	51
II.2. Résultats et discussions des tests d'adsorption.....	54
II.2.1. Influence du temps de contact et de concentration initiale en Cd ²⁺	55
II.2.2. Influence de la concentration en phosphate R (g/l) sur le taux d'élimination de Cd ²⁺	56
II.2.3. Isotherme d'adsorption	57
II.2.3.1. Type d'isotherme d'adsorption.....	57
II.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption	58

II.2.4.1. Modèle de Langmuir	58
II.2.4.2. Modèle de Freundlich.....	59
II.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	60
II.2.4.1. Modèle cinétique de premier ordre.....	60
II.2.4.2. Modèle cinétique de second ordre	61
II.2.4.3. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)	62
II.2.5. Influence de température	64
II.2.5.1 Etude thermodynamique.....	65

CONCLUSION

Introduction générale

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, les effluents chargés en polluants ne cessent d'augmenter dans les cours d'eau naturels, due à l'industrialisation. Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels. Ces rejets sont extrêmement hétérogènes, leurs compositions chimiques varient en fonction du procédé mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente : matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides,...) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degrés de toxicité.

Les effluents d'origine industrielle, agricole et domestique sont souvent chargés en polluants peu ou non biodégradables. Leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

De nos jours, le problème des métaux lourds est devenu de plus en plus préoccupant. Une caractéristique commune des effluents industriels est liée au fait qu'ils contiennent presque toujours des métaux toxiques. La protection de l'environnement impose que les métaux contenus dans les effluents industriels soient éliminés jusqu'aux teneurs admises par les normes internationales.

Pour réduire le pouvoir toxique des polluants, plusieurs procédés ont été développés, parmi lesquels on cite la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'adsorption sur charbon actif [1]. Ce matériau s'est révélé efficace mais très coûteux et difficile à régénérer. Les recherches se sont alors orientées vers les matériaux naturels tels que, les argiles [2], les phosphates [3], les grignons d'olive [4], la sciure de bois [5] et la zéolite [6].

Notre étude porte sur l'élimination du cadmium par des phosphates naturels de granulométrie inférieure à 100 μm (FF) provenant de la région de Djebel Onk (Tébessa, Algérie).

L'objectif visé est la valorisation des matériaux locaux à faible concentration en éléments utiles pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants, en leur conférant des propriétés de surface, en vue d'améliorer leur exploitation.

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur l'adsorption, à savoir : la concentration de la solution métallique sa température, son pH et la masse de phosphate naturel.

Ce travail est subdivisé en deux parties :

Partie I : On y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de trois chapitres :

Le premier chapitre traite de la théorie de l'adsorption ;

Le second est consacré aux généralités sur les métaux lourds ainsi que leurs procédés d'élimination ;

Nous nous intéressons dans Le troisième chapitre à la structure, morphologie, pétrographie ainsi que l'utilisation des phosphates, un aperçu sur les phosphates algériens (le phosphate de Djebel Onk).

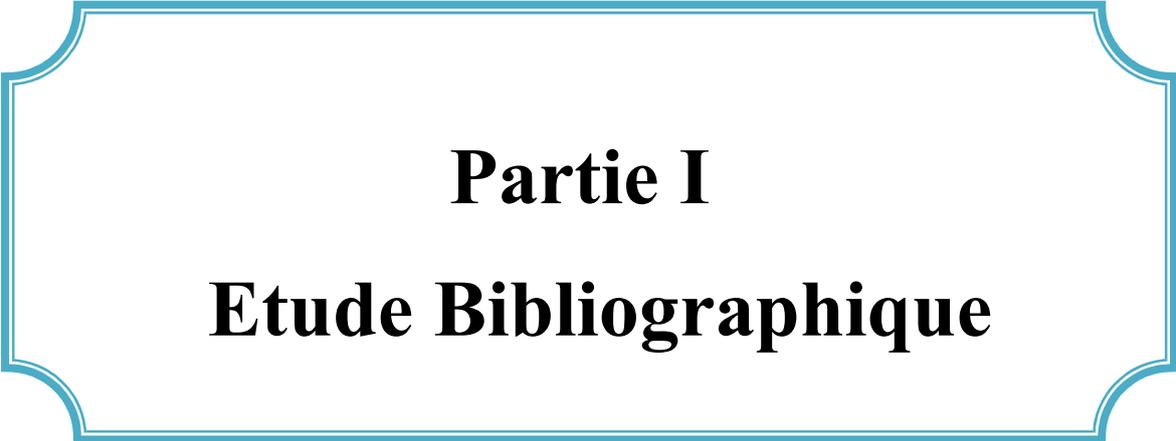
Partie II : Elle comporte deux chapitres :

Dans le premier sont présentés les matériels et méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et les produits utilisés, les méthodes de caractérisation des adsorbants et les protocoles expérimentaux utilisés.

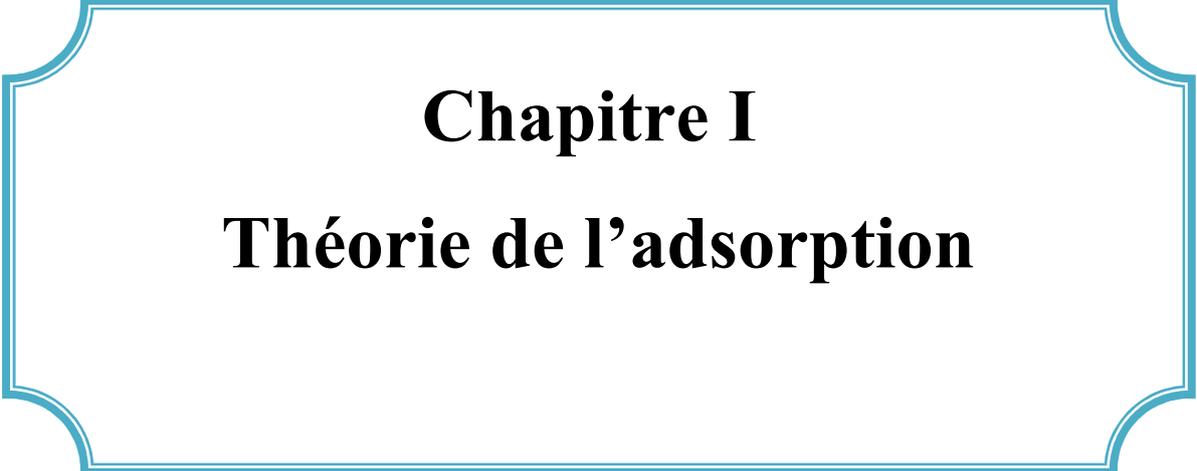
Dans le chapitre II, on y présente les résultats obtenus et leurs discussions qui concernent :

- ❖ La caractérisation du phosphate :
 - La diffraction aux rayons X (DRX) ;
 - La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) ;
 - L'analyse structurale (BET).
- ❖ L'adsorption du cadmium par des phosphates naturels (FF).

Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives.



Partie I
Etude Bibliographique



Chapitre I
Théorie de l'adsorption

I. Introduction

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation de toute substance indésirable.

L'adsorption est un procédé de séparation d'un ou plusieurs composés d'un mélange gazeux ou liquide, dans lequel ils sont dissous, grâce à une substance solide.

Les procédés d'adsorption sont sélectifs et habituellement réversibles et grâce à cette réversibilité on peut extraire les substances adsorbées de l'adsorbant (substance solide), de ce fait le procédé de désorption se fait après adsorption [7].

I.1. Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur les surfaces solides des adsorbants 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 [8].

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.2. Les différents types d'adsorption :

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.2.1. L'Adsorption physique ou physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte d'interactions intermoléculaires entre les molécules du solide et celle du liquide ou du gaz (forces de Van der Waals).

Si les forces intermoléculaires fluide-solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire. Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction

normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin mais elle reste à la surface du solide.

Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices. A l'équilibre, la tension de vapeur de la substance adsorbée est égale à la pression partielle de l'adsorbat dans la phase gazeuse en contact. Ainsi en diminuant la pression du gaz ou en augmentant la température, on peut facilement désorber le gaz [9].

I.2.1.a Adsorption physique non spécifique :

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de type électrostatique. La substance adsorbée est présente dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant : Pb^{+2} (0.12 nm) > Cd^{2+} (0.097 nm) > Zn^{2+} (0.074 nm) > Cu^{2+} (0.072 nm) [10].

I.2.1.b Adsorption physique spécifique :

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de type électronique.

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) [11].

I.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption :

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules de l'adsorbant et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et par conséquent la destruction de l'individualité des molécules

et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [12].

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

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

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 kcal/mol	>10 kcal/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par un accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Mobilité des espèces adsorbées	Très grande	Limitée
spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant/adsorbât (forces ioniques)
Quantité adsorbée	Possibilité de superposition de plusieurs couches de molécules adsorbées (multicouches)	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents du point de vue énergétique
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il ya diffusion dans des micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation

I.3. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption [13] :

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

I.3.1. La nature de l'adsorbant :

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

I.3.2 La nature de l'adsorbé :

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

I.3.3 Les conditions opératoires :

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

I.4. Classification des isothermes d'adsorption :

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

I.4.1. Classification de Giles :

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al. ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées S, L, H, C, basées sur la forme de la partie initiale de l'isotherme ont été répertoriées [14] (Figure I.1).

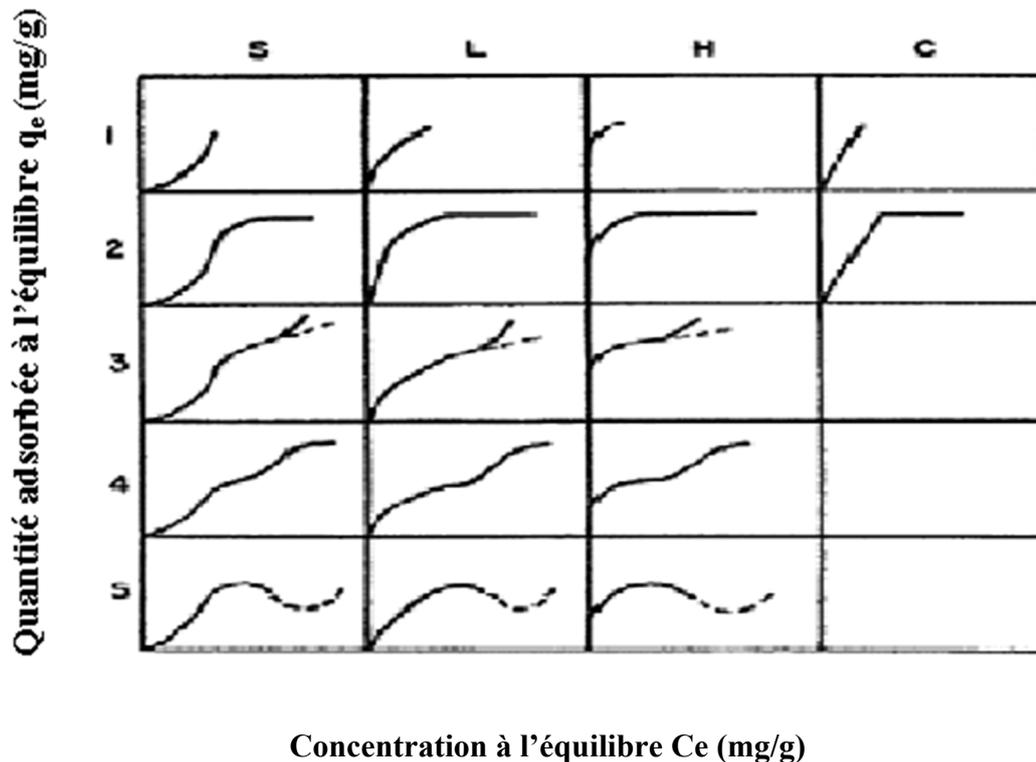


Figure I.1. : Classification des isothermes selon Gilles et al [14].

I.4.1.a. L'isotherme convexe de type S :

Les isothermes de type S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement [15].

I.4.1.b. L'isotherme concave de type L :

Les courbes de type L dites de Langmuir sont de loin les plus répandues dans le cas de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse [16, 17]. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations, ce qui indique que l'élimination du

soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cet isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [18, 14].

I.4.1.c. L'isotherme de type H :

Ce type d'isotherme (haute affinité), s'observe lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant. A très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive. Ces isothermes sont souvent rencontrées lorsque le soluté est chimisorbé [19].

I.4.1.d. L'isotherme de type C :

Ce type d'isotherme indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbant [20].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue.

I.4.2. Classification selon l'I.U.P.A.C :

La figure I.2 rassemble les six types d'allure prédominants référencés par l'I.U.P.A.C (International Union of pure and Applied Chemistry) [21].

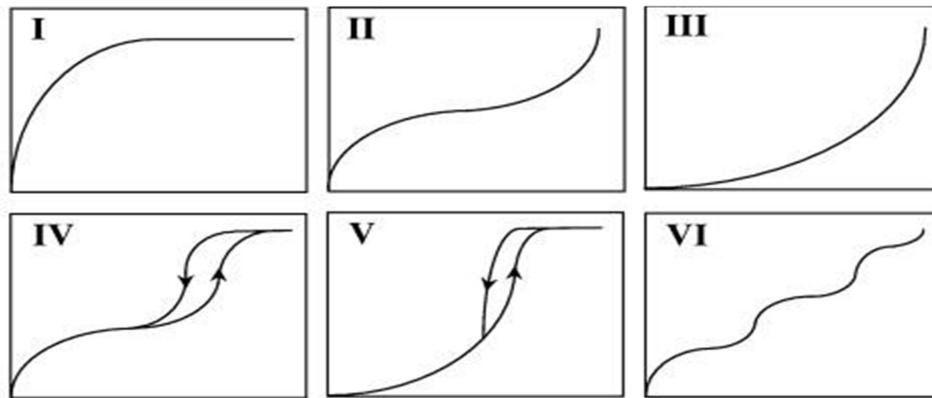


Figure I.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [22].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant [23].

I.4.2.a. L'isothermes d'adsorption de type I :

L'isotherme d'équilibre d'adsorption de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est important. Il est typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli [23].

I.4.2.b. L'isotherme d'adsorption de type II:

Caractérisées par la présence d'un palier incliné avec un point d'inflexion. Ces isothermes correspondent en général à l'adsorption en multicouches sur des surfaces externes ayant un volume macroporeux important. Cependant, une isotherme d'adsorption de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes d'adsorption I et IV (en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire, ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbât et le solide) [23].

I.4.2.c. L'isotherme d'adsorption de type III :

Reflètent des interactions adsorbât/adsorbât relativement fortes et un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène) [23].

I.4.2.d. L'isotherme d'adsorption de type IV :

Associée aux adsorbants plutôt mésoporeux. Ils présentent une hystérésis. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface de solide. Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre molécules d'adsorbat, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

I.4.2.e. L'isotherme d'adsorption de type V :

Reflètent une plus forte interaction entre les molécules d'adsorbât qu'entre celles de l'adsorbât et de l'adsorbant. L'existence d'une hystérésis au cours de la désorption met en évidence la présence de micropores avec formation de multicouches dès les faibles concentrations, dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

I.4.2.f. L'isotherme d'adsorption de type VI :

Ils présentent des marches caractéristiques d'une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse très homogène [22].

I.5. Le mécanisme de l'adsorption :

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en oeuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [24].

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

- Le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant.
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;

- Transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores [25].

I.6. Classification de la porosité :

L'union Internationale de chimie Pure et Appliquée I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classé les pores suivant trois catégories (Figure I.3) [22]:

- Les micropores, dont la largeur L est inférieure à 2 nm. ils peuvent être divisés en deux catégories qui dépendent du diamètre de l'adsorbat (d) : ultramicropores ($L/d < 3$), supermicropores ($L/d > 3$) ;
- Les mésopores, dont la largeur est comprise entre 2 et 50nm ;
- Les macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm.

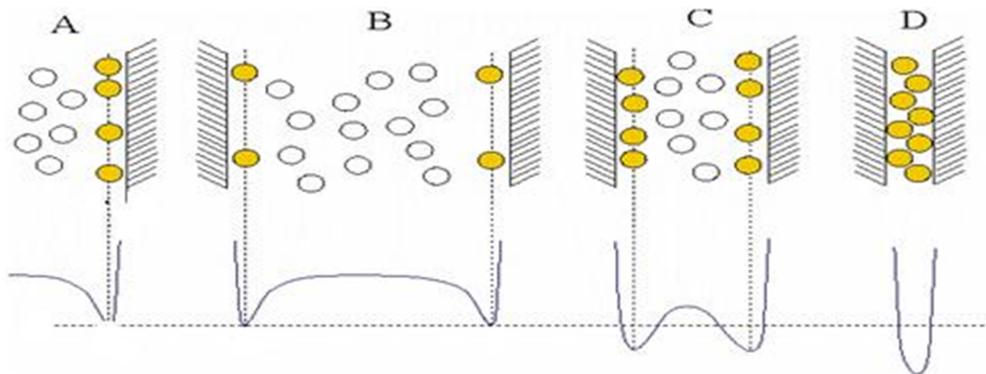


Figure I.3 : Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D) [26] :

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores [22].

I.7. Modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la quantité d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles

isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich,...etc [27].

I.7.1. Modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur les solides ont proposée par le physicien américain Irving Langmuir en 1916. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont [28]:

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c'est-à-dire, tous les emplacements d'adsorption sont égaux (énergétiquement homogène).
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme.
- A adsorption maximale seulement une monocouche est formée.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La réaction d'adsorption est réversible.

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

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

Avec :

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

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

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

K_L : Constante de Langmuir (L/mg) ;

x : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

$K_L = \frac{K_a}{K_d}$ appelé coefficient d'adsorption ou constante de Langmuir.

K_a et K_d représentent respectivement les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L \cdot C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1, dans ce cas la relation de Langmuir peut s'écrire :

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

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L [28].

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

En multipliant l'équation (4) par C_e on aura :

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

I.7.2. Modèle de Freundlich :

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

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [29].

Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

Avec :

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

K_F : Est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

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

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides [29].

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

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

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner 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 [29] :

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

R.E Treybal [30] rapporte que si :

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

I.7.3. Autres modèles :

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich... Mais la plupart de ces modèles sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate [20].

I.8. Cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase

solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas de figure peuvent se présenter

- ❖ Le matériau solide adsorbant est non poreux, il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- ❖ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.

Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs paramètres dont la diffusion dans les micropores et la dispersion dans les méso et macropores [31].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types : les modèles basés sur la réaction (la composition des milieux ou la vitesse de sorption à un instant t et son état à l'équilibre) et les modèles fondés sur la diffusion [32].

I.8.1. Modèles basés sur la réaction :

I.8.1.1. Cinétique de premier ordre :

L'adsorption de soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. Supposons que la résistance au transfert de matière externe (couche limite) et la résistance au transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) est faible, donc le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption. Supposons maintenant que l'ion métallique, après avoir traversé le film, rencontre un site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de première ordre (l'équation différentielle de Lagergren 1898 est alors [33] :

$$\frac{d q}{d t} = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où :

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en (mg/g) à l'équilibre et à un instant t .

K_1 : La constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

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

$$\mathbf{Ln (q_e - q_t) = Ln q_e - K_1 .t} \quad (9)$$

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

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

$$\mathbf{q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}} \quad (10)$$

Où :

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

I.8.1.2 Cinétique de second ordre :

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [34] :

$$\mathbf{\frac{d q}{d t} = K_2 (q_e - q_t)^2} \quad (11)$$

Où :

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

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

$$\mathbf{\frac{1}{(q_e - q)} = \frac{1}{q_e} + K_2 .t} \quad (12)$$

Ou encore :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

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

I.8.2 Modèles basés sur la diffusion :

I.8.2.1 Modèle de diffusion externe :

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [35].

$$\text{Ln} \frac{C_t}{C_e} = - K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (14)$$

Avec :

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

$\frac{A}{V}$: Le rapport entre la surface externe d'adsorption de l'adsorbant et le volume total de la solution (cm^{-1}).

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln \frac{C_t}{C_e}$ en fonction de t.

I.8.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire :

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Weber et Morris [36]:

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C' \quad (15)$$

K_D : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) ;

C' : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

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

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

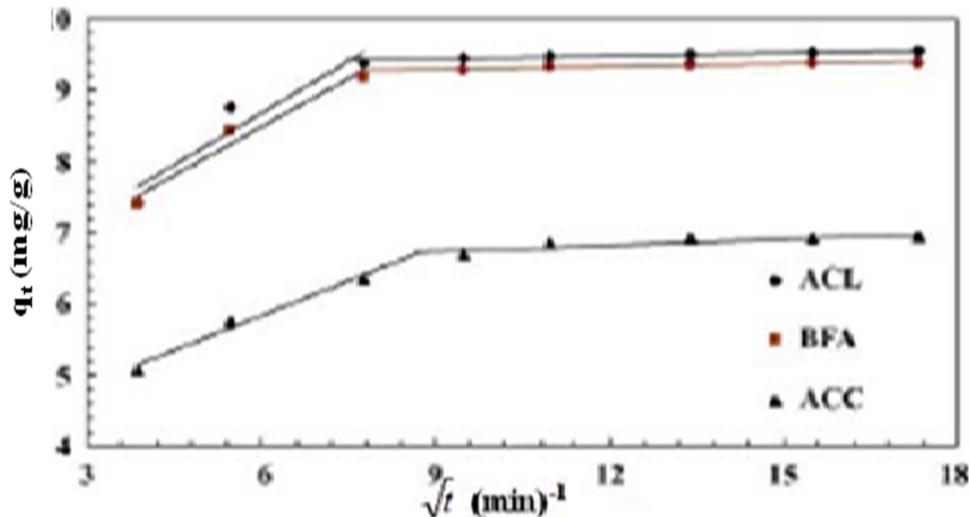


Figure I.4 : Variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de $t^{1/2}$ ($pH_0=6.5$; $T=30$ °C ; $C_0=100$ mg/L).

[Suspension] pour ACL et BFA=10 g/L ; [suspension] pour ACC=12 g/L [36].

Avec :

ACL : charbon actif de laboratoire ;

ACC : charbon actif commercial ;

BFA : charbon préparé à partir du bagasse.

I.9. Etude thermodynamique :

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide (ΔS), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption (ΔH) et elles permettent de préciser la spontanéité ou non du processus (ΔG) [37].

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 :

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

Avec :

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

$$q_e = \frac{(C_0 - c_e)}{m} \cdot V \quad (17)$$

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

V : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - c_e)}{c_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (18)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par l'équation (19):

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T)} - T\Delta S_{(T)} \quad (19)$$

Avec :

$\Delta H_{(T)}$: Variation de l'enthalpie (J/mol) ;

$\Delta S_{(T)}$: Variation de l'entropie (J/mol.K).

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

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G^\circ_{(T)} + R \cdot T \cdot L \ln K_d \quad (20)$$

A l'équilibre $\Delta G_{(T)} = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^\circ_{(T)} = - R \cdot T \cdot L \ln K_d \quad (21)$$

D'autre part :

$$\Delta G^{\circ}_{(T)} = \Delta H^{\circ}_{(T)} - T \cdot \Delta S \quad (22)$$

Par conséquent :

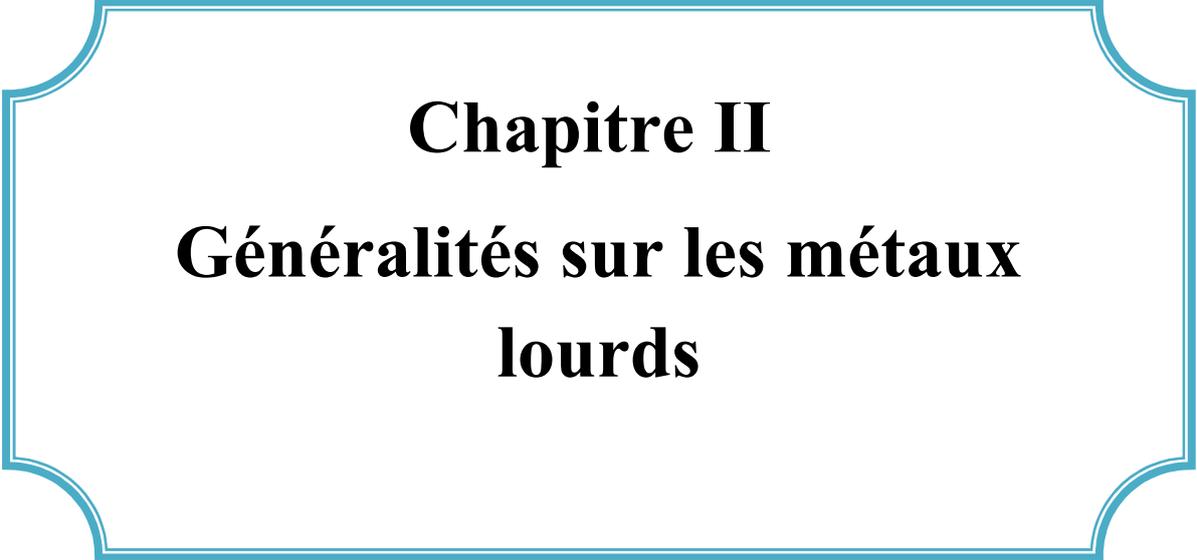
$$\ln K_d = \frac{\Delta S(T)}{R} - \frac{\Delta H(T)}{R T} \quad (23)$$

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS° qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH° du processus nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [38]. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité ou non du processus d'adsorption.

I.10. Différentes applications du processus d'adsorption :

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. En effet, elle joue un rôle décisif dans la catalyse hétérogène tant en milieu gazeux qu'en solution. Parmi les applications de l'adsorption, nous citons [39] :

- L'épuration des eaux usées [39] ;
- La désulfuration d'effluents [39] ;
- Extraction d'un produit qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou dans une solution [40];
- Le séchage, séparation, purification et désodorisation des gaz [40] ;
- Le raffinage des produits pétroliers [40];
- La catalyse de contact [39];
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils [40];
- La décoloration des liquides [39] ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [40].



Chapitre II
Généralités sur les métaux
lourds

II.1. Introduction

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée. Ils sont présents dans les eaux usées issues d'un certain nombre d'industries tels que la galvanoplastie, les colorants, la fabrication de batteries d'accumulateurs, la fabrication de tuyaux d'évacuation, la production de matériels de radioprotection, les raffineries de pétrole. La complexité et la difficulté du contrôle des émissions de métaux lourds dans l'environnement résultent de la diversité des sources de rejets, de leur importance quantitative et de leur toxicité. Cela se traduit donc par une approche quantitative et qualitative du rejet [41].

La toxicité des métaux lourds est directement liée à leur réactivité avec la matière vivante. A l'état de traces, la plupart des métaux (le cuivre, le zinc, le chrome, le nickel, ...), considérés comme toxiques, sont en fait indispensables au développement des végétaux et des animaux. Ainsi, un polluant peut être défini comme un élément ou un composé chimique ordinaire dont la nocivité n'apparaît qu'à partir d'une certaine concentration [41].

En résumé, les métaux lourds ont un fort impact toxicologique et ce, par suite de leur :

- ❖ Non biodégradabilité au cours du temps ;
- ❖ Toxicité à de très faibles concentrations ;
- ❖ Tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

A cet effet, leur récupération ou valorisation s'avère nécessaire afin de préserver la nature de toute contamination. Le tableau II.1 résume l'émission de quelques métaux lourds dans l'environnement.

Tableau II.1: Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement (en milliers de tonnes / année) [41] :

Métal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18.0	7.6	31.0	35.0	3.6	56.0	332.0	132.0
Eau	41.0	9.4	142.0	12.0	4.6	113.0	138.0	226.0
Sol	82.0	22.0	901.0	954.0	8.3	325.0	796.0	1372.0
Total	141.0	39.0	1074.0	1001.0	16.0	494.0	1266.0	1730.0

Les métaux lourds sont nombreux, cependant, les plus courants sont l'arsenic, le cadmium, le mercure et le plomb.

II.2. Définition [42, 43] :

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme : Tout métal ayant une densité supérieure à 5, un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) et pouvant être toxique.

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

Ces métaux de durée de vie infinie peuvent changer de forme et devenir de ce fait plus ou moins mobiles [44, 45]. Les plus dangereux d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure qui ne possèdent aucune activité biologique favorable. Nous nous intéressons dans notre étude au cadmium.

II.3. Le cadmium :

Ce métal a été choisi pour sa toxicité sur l'environnement et pour tester sa capacité d'adsorption par des phosphates naturels algériens provenant de la région de Djebel-Onk.

II.3.1. Etat naturel :

C'est un élément relativement rare, présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Ses principales formes cristallines sont : le greenochite et l'hawleyite (CdS), l'otavite ($CdCO_3$), le montéponite (CdO) et la cadmosélite ($CdSe$). La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombées atmosphériques [46, 47].

Les ions Cd^{2+} constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95 % du cadmium serait sous forme particulaire ; cette proportion s'inverse lorsque la salinité atteint 17 à 20 $\mu g/g$. Dans les sédiments océaniques, la teneur moyenne est voisine de 0,2 $\mu g/g$. [48].

II.3.2 Propriétés physiques et chimiques :

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Il appartient à la famille des métaux de transition, possède 8 isotopes naturels stables. Il possède une résistance à la

corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin est utilisé comme moyen de protection contre les neutrons thermiques. Il se trouve principalement sous forme de cations, à l'état d'oxydation (+II). Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. Nous résumons dans le tableau II.2 quelques propriétés physiques et chimiques du Cadmium [46].

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques du cadmium [27, 49, 50].

Caractéristique	Valeur
Numéro atomique	48
Masse molaire (g/mol)	112,41
Température de fusion (°C)	321
Température d'ébullition (°C)	765
Densité à 20°C	8,64
Rayon ionique Cd ²⁺ (nm)	0,1489
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Conductivité électronique (S.m ⁻¹)	13,8×10 ⁶
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	96,8
Potentiel d'oxydation standard (V)	- 0,402
Degré d'oxydation	+ 2
Structure cristalline	Hexagonale
Isotopes et leur abondance en (%)	¹⁰⁶ Cd (1,25), ¹⁰⁸ Cd (0,89), ¹¹⁰ Cd (12,49), ¹¹¹ Cd (12,80), ¹¹² Cd (24,13), ¹¹³ Cd (12,22), ¹¹⁴ Cd (28,73), ¹¹⁶ Cd (7,49).

II.3.3. Utilisations :

Les propriétés chimiques et physiques uniques du cadmium en permettent l'utilisation dans une grande diversité d'applications, notamment dans les accumulateurs rechargeables au nickel-cadmium, les revêtements anticorrosion maritimes et aérospatiaux, les pigments pour plastiques ainsi que dans les stabilisateurs pour le polychlorure de vinyle (P.V.C) en vue de le protéger de l'attaque chimique, de la lumière solaire et de la dégradation par la chaleur [51].

La fabrication des accumulateurs rechargeables au nickel-cadmium est à l'origine de plus de 60 % de la demande de cadmium ; 75% de ces accumulateurs servent à alimenter des appareils électroniques sans cordon, tels que les outils électriques, les ordinateurs et les téléphones. Le reste trouve des utilisations industrielles comme l'alimentation de réserve, par exemple dans les salles d'opération des hôpitaux. Il existe une nouvelle demande potentielle pour les accumulateurs au nickel – cadmium sur le marché des véhicules électriques ; ce marché devrait prendre de l'expansion consécutivement à l'adoption de règlements limitant à zéro les émissions en cadmium des véhicules [51].

La répartition dans les différents secteurs d'activité était la suivante pour l'année 1997 [52] :

- ❖ Cadmiage 8% ;
- ❖ Batteries 75% ;
- ❖ Pigments 12% ;
- ❖ Stabilisateurs 4% ;
- ❖ Autres 1%.

II.3.4. Effets sur l'environnement :

Les flux de déchets de Cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols. Ils proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais de la bio-industrie. Une partie du Cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste se retrouve dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production. Le Cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces dernières riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols. Quand le Cadmium est présent dans le sol, cela peut être extrêmement dangereux, car sa consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter.

Les sols acidifiés amplifient la consommation de Cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Il peut s'accumuler dans leur organisme. Les vers de terre et autres organismes essentiels des sols sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au Cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol [53].

Quand la concentration en Cadmium dans le sol est importante, elle peut influencer les processus de micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol. Dans les écosystèmes aquatiques, les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au Cd que les organismes d'eau douce [50].

II.3.5. Toxicité chez l'homme :

Les expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins [54].

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont [27, 55] :

- ✓ Diarrhées, douleurs d'estomac et vomissements importants ;
- ✓ Fracture des os ;
- ✓ Echec de reproduction et même, probablement, infertilité ;
- ✓ Problèmes au système nerveux central ;
- ✓ Problèmes au niveau du système immunitaire ;
- ✓ Désordre psychologique ;
- ✓ Probable altération de l'ADN ou développement de cancers.

II.4. Techniques de récupération des métaux lourds :

Les rejets polluants issus de toute activité industrielle renferment des sous produits et des résidus de matières premières qui n'ont pu être récupérés, ni recyclés. La nature et la composition des rejets sont très variables d'une industrie à l'autre. Les polluants contenus dans ces eaux peuvent être divisés en trois groupes :

- ❖ Les polluants non toxiques facilement biodégradables ;
- ❖ Les polluants de décomposition biologique difficile ;
- ❖ Les polluants toxiques comme les métaux lourds, les solvants organiques,...etc.

Les métaux lourds se manifestent de manière désagréable et gênante. Ils ont un fort impact toxicologique même à faible concentration et ce, par suite de leur non biodégradabilité et leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants. L'élimination de ces ions

métalliques est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs méthodes en particulier chimiques, électrochimiques et physico-chimiques ont été développées.

Les différents procédés permettant la séparation des métaux lourds en solution aqueuse, sont résumés sur la figure II.1 :

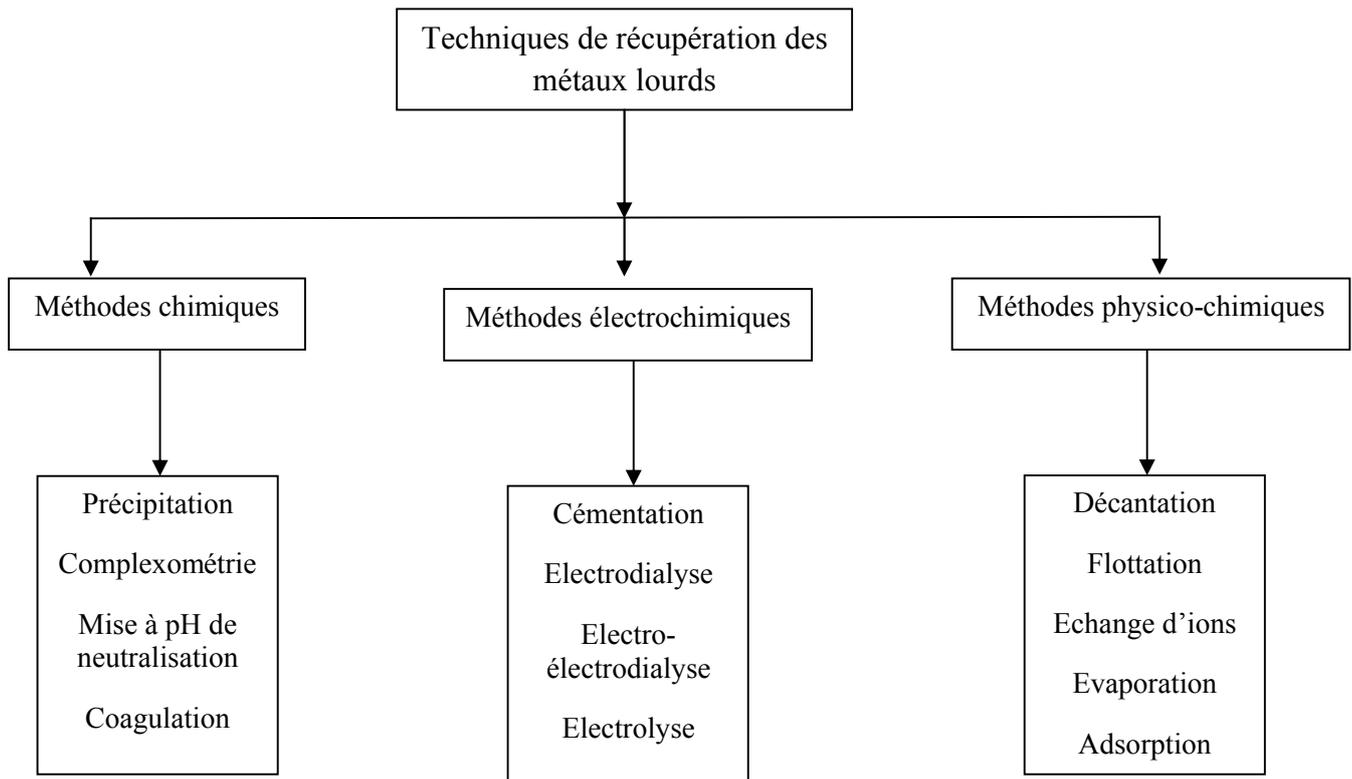
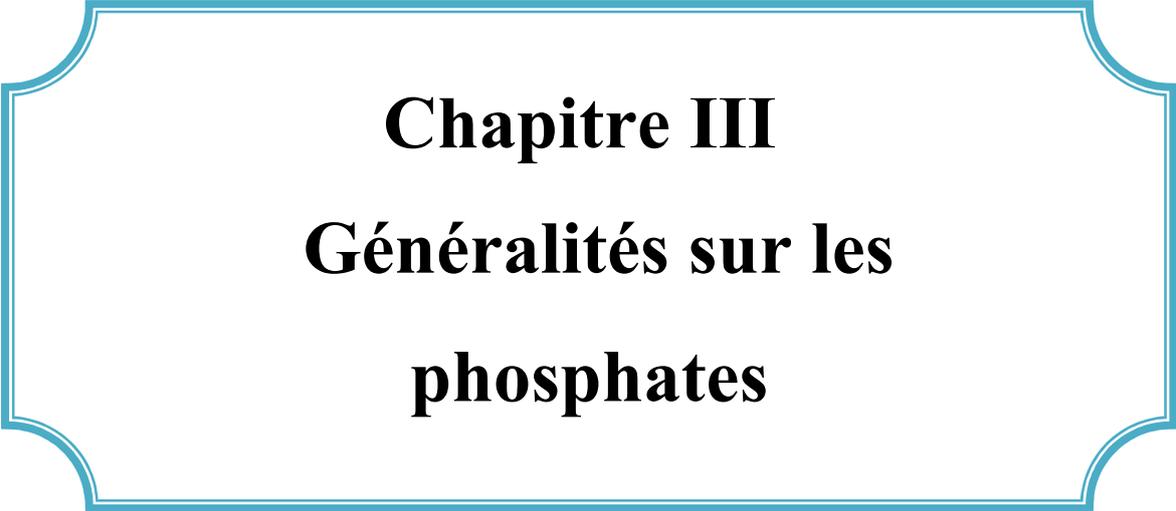


Figure II.1 : Procédés de traitement des eaux résiduaires chargées en métaux lourds.



Chapitre III
Généralités sur les
phosphates

III.1. Conditions géologiques de formation des gisements phosphatés

Les gisements phosphatés se sont formés au cours des processus de différenciation des masses minérales dans un tourbillon de cycles sédimentaires, magmatiques et métamorphiques de formation des roches et des structures géologiques.

Diverses hypothèses ont été émises pour expliquer la formation des gisements de phosphates. Les innombrables débris d'animaux marins qui sont présents dans les phosphates ont longtemps fait croire que les dépôts étaient constitués par la lente accumulation des squelettes et d'ossements dans les fonds des eaux calmes. Puis la dimension de certains gisements a orienté cette hypothèse vers la superposition des cadavres de poissons à la suite d'hécatombes consécutives à de brusques changements des conditions de milieu (température, salinité,...).

Aujourd'hui, la formation des gisements de phosphates se fonde sur une hypothèse chimique et biologique où le plancton joue le rôle d'accumulateur de phosphore dans les niveaux superficiels des sédiments riches en matière organique, des faciès de calcaires ou éventuellement de la silice leur sont associés [56, 57].

III.2. Principales caractéristiques

Les paramètres physiques qui permettent de caractériser les phosphates naturels sont: la nature et la taille dominantes de leur fraction phosphatée principale et de leur fraction phosphatée subordonnée éventuelle, la qualité du classement des clastoïdes, la nature et les proportions relatives de l'exogangue et de l'endogangue.

D'autre part, les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition des différents constituants à travers les gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine [58].

III.2.1. Minéralogie

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate (PO_4^{3-}). Ils comportent une variabilité texturale et structurale liées à leurs origines. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Le phosphore se trouve combiné sous différentes espèces minéralogiques dont la plus répandue, est la fluorapatite carbonatée cristallisée dans le système hexagonal. Cette apatite se trouve plus ou

moins substituée et/ou associée à de multiples composés minéraux et organiques qui forment la gangue [59].

III.2.1.1 les Apatites

Les apatites sont des composés qui appartiennent au système hexagonal et sont caractérisées par la formule générale $M_5(XO_4)_3Y$, avec M cation divalent (alcalino-terreux). Y et XO_4 , sont respectivement des anions monovalent et plurivalent.

Les apatites naturelles sont les produits d'un nombre considérable de substitutions. L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) dans laquelle F peut être remplacé partiellement par OH ou par Cl pour former respectivement l'hydroxylapatite et la chlorapatite. Toutefois, la substitution la plus marquée dans les apatites est celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} . L'introduction d'ions (F^-) supplémentaires contribue à préserver la neutralité électrique du cristal. D'autre part, une substitution fréquente dans les apatites concerne également les ions Ca^{2+} par Na^+ et Mg^{2+} . Lehr et al ont montré que cette substitution a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} [58].

III.2.1.2 Les minéraux de la gangue

La gangue peut être soit extérieure aux grains phosphatés (exogangue), soit incluse dans les grains (endogangue). La taille, la nature, et la quantité de la gangue influent fortement sur les propriétés de l'apatite phosphatée. Les minéraux les plus répandus sont:

- ❖ Des minerais sédimentaires principalement représentés par: les carbonates sous deux formes principales: la calcite $CaCO_3$ et la dolomite ($Ca, Mg(CO_3)_2$);
- ❖ Les minéraux siliceux sous différentes formes: quartz (SiO_2), l'opale ($SiO_2, n H_2O$), et divers silicates d'alumine de fer et de magnésium;
- ❖ Les sulfates représentés par le gypse ($CaSO_4, 2H_2O$) et le sulfate de calcium anhydre ($CaSO_4$);
- ❖ Le fer sous forme d'oxyde, (Fe_2O_3) ou hydroxyde ($Fe(OH)_3$);
- ❖ La matière organique généralement en faible abondance 0.1 à 0.6% résultant de la transformation des restes d'organismes vivants et de débris organiques.
- ❖ Des minerais provenant des roches ignées et alcalines.

III.2.2. Morphologie des phosphates

Les fractions évoquées ci-dessous sont les plus fréquentes dans les exogangues des phosphatites qui peuvent éventuellement contenir encore, en plus ou moins grande quantité, du fer sous forme de sulfures, de carbonates ou d'oxydes, du gypse et parfois de la barytine. En absence d'oxydation secondaire trop forte, l'exogangue est souvent riche en matière organique, surtout lorsqu'elle est argileuse [58].

III.2.2.1 L'exogangue

Elle correspond à l'ensemble de la partie stérile du minerai constituée par la phase de liaison et les éléments figurés non phosphatés. Elle est extrêmement variable en quantité, nature et aspect d'un minerai à l'autre. Elle comprend principalement.

- Carbonates : calcite, dolomite, ankérite etc... ;
- Silice : quartz, et silex ;
- Silicates : kaolinite, montmorillonite, attapulgite, glauconite....

III.2.2.2 L'endogangue

L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés [60]. Les minéraux les plus fréquents sont :

a) Le quartz

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

b) La matière organique

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

III.3. Chimie des phosphates

Les minerais phosphatés sont définis d'après leur teneur en P_2O_5 ou en terme de pourcentage de phosphate tricalcique (TPL ou BPL) qui est vraiment le produit phosphaté de base ($1 \text{ TPL} = 2,185 P_2O_5$) [58].

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs [61] ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites et la silice. Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques (P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc....) et de la perte au feu ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales.

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

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

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

III.4. Domaines d'utilisation

Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils représentent environ 80% de la consommation mondiale des phosphates.

- ❖ Dans les détergents, on les utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
- ❖ En chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes, etc...).
- ❖ Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois, P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation.
- ❖ En métallurgie, les dérivés du phosphate sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion
- ❖ Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [62] des colorants [63].

III.5. Les phosphates dans le monde

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

Ils représentent plus de 80% de la production mondiale. Exprimées en millions de tonnes (Mt) de minerai. Le tableau III.1 rassemble les réserves mondiales en phosphate naturel dans le monde.

Tableau III.1 : Production et réserves mondiales en phosphate naturel en 2011 [64].

Pays	Production 10⁶ Kg	Part mondiale (%)	Réserve mondiale (10⁶ Kg)
Chine	81000	40,91	3700 000
Etats-Unis	28100	14,19	1400 000
Maroc	28000	14,14	50 000 000
Russie	11200	5,66	1 300 000
Jordanie	6500	3,28	1 500 000
Brésil	6200	3,13	270 000
Tunisie	5000	2,53	100 000
Egypte	3500	1,77	100 000
Syrie	3100	1,57	1 800 000
Palestine	3100	1,57	180 000
Australie	2650	1,34	490 000
Pérou	2540	1,28	820 000
Afrique du Sud	2500	1,26	1 500 000
Algérie	1500	0,76	2 200 000

III.6. Le 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 de Hodna au nord, et les monts des Nememchas-Tébessa au Sud-Est algérien [65].

D'étendue modeste, l'ensemble phosphaté de 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 dépassent 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 Nememcha-Tébessa, lequel se présente en affleurements les plus étendus :

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

III.6.1. les phosphates de Djebel-Onk

III.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 largeur qui culmine à 1198 m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts de Nemancha, qui prolonge vers l'Est le massif des aurés. Les altitudes les plus basses au pied de Djebel-Onk, sont d'environ 635 m.

La région de Djebel Onk, fait partie de la daïra de Bir El Ater. Son climat est semi-aride, caractérisé par des chaleurs élevées en été et des températures très basses en hiver [61].

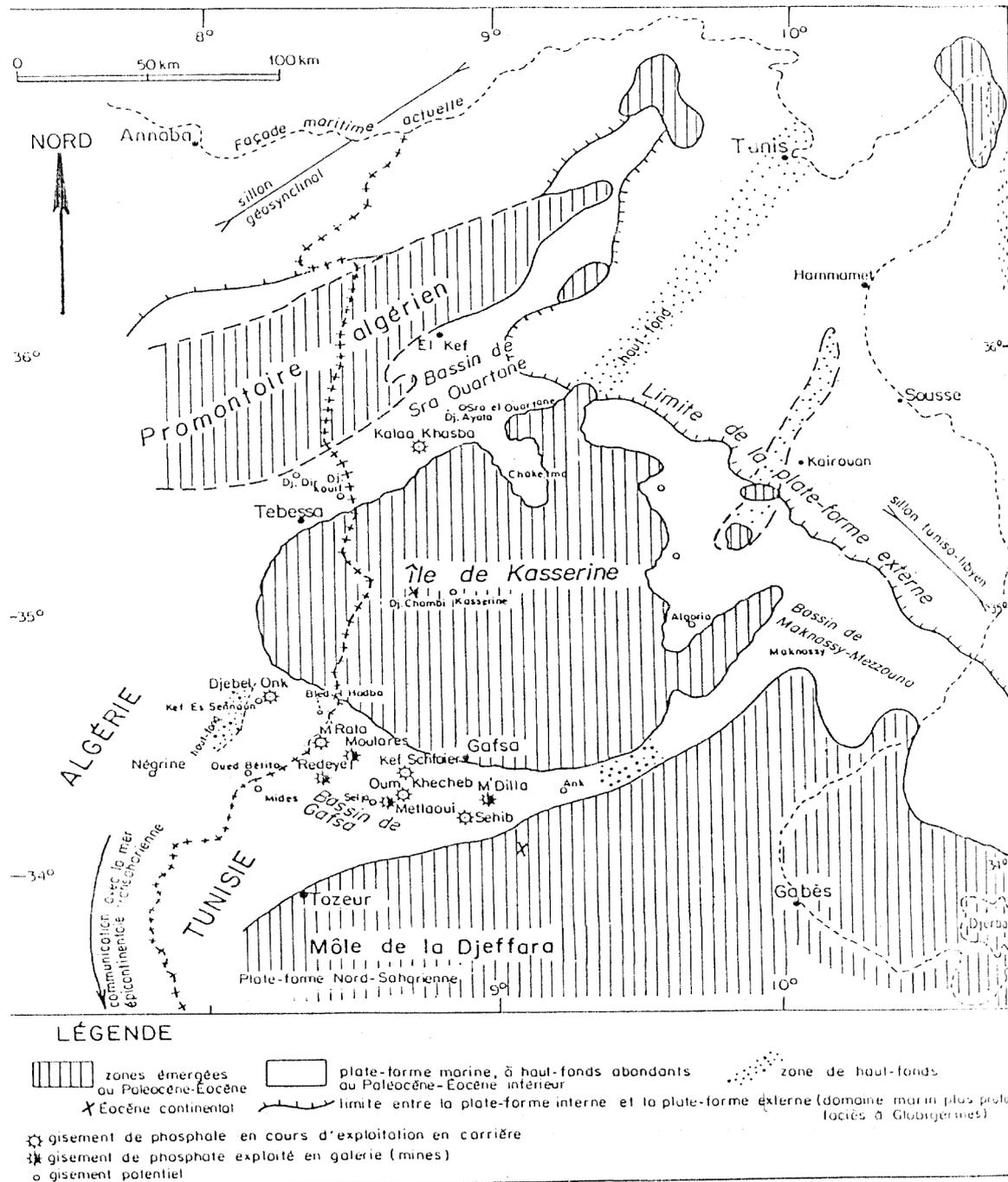


Figure III.1 : Situation paléographique des gisements de phosphate de la région de Djebel-Onk à l'intérieur du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk [56].

III.6.1.2. Les différents gisements

Le bassin phosphaté de Djebel Onk présente une série de gisements : Djemi-Djema Est et Ouest, Djebel Onk Nord, Bled EL Hadba, Oued Betite et Kef es sennoun.

Le gisement de Djemi Djema actuellement exploité, en carrière par l'ENFERPHOS immédiatement au Sud du massif du Djebel Onk, n'est distant que de 4 Km de la ville de Bir El Ater, situé dans la plaine des Oulad Sidi Abid. Les gisements potentiels de Djemi Djema Est et Ouest sont attendant à l'exploitation actuelle et s'étendent jusqu'à environ 1 Km au Nord-Est au Sud-Ouest de celle-ci.

Le gisement potentiel de Djebel Onk Nord est localisé, sur le flanc septentrional du massif de Djebel Onk, à 6 Km au Nord-Ouest de la carrière de Djemi Djema.

Le gisement potentiel de Bled EL Hadba situé, en dehors de la zone de Djebel Onk, à 15 Km à l'Est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5 Km de la frontière Algéro- Tunisienne, sur le flanc Ouest du Djebel Zrega.

Le gisement potentiel de l'Oued Betite est le plus éloigné du centre minier de Djemi Djema, à 35 Km au sud de celle -ci.

Le gisement potentiel de Kef Es Sennoun n'est situé qu'à 2 km à l'Ouest de la carrière de Djemi Djema et 1 Km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi-Djema Ouest [61].

III.6.1.3. Caractéristiques générales

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux, souvent à support organique, dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites [65]. Des études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai ont montré que trois composants principaux constituent le tout venant :

Des particules de phosphates apatitiques (80%), une exogangue carbonatée dolomitique (11,5%) et une exogangue argilo-siliceuse (5 à 6%). Au plan des teneurs, le minerai tout- venant titre de 23 à 28 % de P_2O_5 (50 à 61 % de TPL), avec une moyenne de 25% de P_2O_5 (54,5 % TPL). Il est très carbonaté et présente un rapport $CaO/P_2O_5 = 1,75$ à 1,90. Les teneurs en MgO sont élevées (3 à 4 %). En raison de la présence d'une exogangue dolomitique bien développée, les minerais sont généralement peu siliceux [61].



Partie II
Etude expérimentale



Chapitre I
Matériels et méthodes

I.1. Introduction

Dans ce chapitre seront présentés les matériels et méthodes de caractérisation, on y décrira l'appareillage, les produits utilisés et les protocoles expérimentaux.

I.2. Matériels et réactifs:

I.2.1 Matériels utilisés :

Dans le cadre des essais d'adsorption de cadmium sur les phosphates, nous avons utilisé plusieurs matériels et réactifs :

- **Tamiseuse** : L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque RETSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 6 min et l'amplitude est fixée à 50.
- **pH-mètre** : Le pH des solutions aqueuses utilisées ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque JENWAY 3510 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH et une sonde en acier pour la mesure de la température. Préalablement étalonné en utilisant des solutions tampons adéquates de pH égal à 4,7 et 9.
- **Balance** : Les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTE SBC32, de précision égale à $\pm 0,0001$ mg.
- **Chauffe ballon** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés dans une chauffe ballon à multi-postes de marque ELECTOTHERMAL. La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tr/min.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution contenant les métaux lourds et les phosphates) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA 20. La vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 tr/min pendant 4 minutes. Le volume de solution prélevé étant de 10 ml.
- **Conductimètre** : La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720.
- **Spectrophotomètre à absorption atomique** : Pour la mesure des absorbances des solutions de métaux lourds, nous avons utilisé un spectrophotomètre à adsorption atomique (S.A.A) à flamme, de marque AURORA instruments A1 1200 Atomic Absorption.

I.2.2. Produits chimiques :

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36.5-38% et de masse molaire égale à 36.5g/mol, de marque (SIGMA-ALDRICH).
- Hydroxyde de sodium (NaOH), de pureté 97% et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Sulfate de Cadmium hydraté ($\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$), de pureté 98 - 103% et de masse molaire égale à 256,52g/mol.

I.2.3. Adsorbant :

L'adsorbant utilisé dans notre étude est un phosphate naturel algérien. Il provient de la région de Kef Sennoun, situé à 2km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1km de l'extrémité occidentale du gisement de Djebel-Onk (Algérie). Il se présente sous forme concassé de couleur beige.

I.2.3.1. Préparation et caractérisation :

Les méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation de notre adsorbant sont : La diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF). La surface spécifique de notre adsorbant a été déterminée par la méthode B.E.T.

I.2.3.1.1. Préparation des différentes fractions granulométriques

Le phosphate tout-venant a subi:

I.2.3.1.1.a. 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 [66].

I.2.3.1.1.b. Tamisage :

Pour cette opération nous avons utilisé une série de tamis de dimensions différentes : 500, 250 et 100 μm pour séparer les différentes fractions granulométriques : Les rendements massiques calculés après tamisage sont représentés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.

Dimension des fractions granulométriques (μm)	Rendement massique (%)
Fraction fine (FF) < 100	32.05
Fraction intermédiaire fine (FIF) : (100-250)	35.425
Fraction intermédiaire grossière (FIG) : (250-500)	30.52
Fraction grossière (FG) >500	2.001

D'après les résultats du tableau I.1, le rendement massique va dans l'ordre suivant : FIF > FF > FIG > FG.

Dans notre étude nous avons utilisé la fraction fine, à faible concentration en éléments utiles (phosphates) (plus la poudre est très fine plus la surface est grande donc l'adsorption est meilleure).

I.2.3.1.2. Caractérisation

I.2.3.1.2.1. Caractérisation par la diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est un effet interférentiel entre les ondes diffusées par les atomes du cristal. Ainsi l'éclairement d'un matériau avec une onde électromagnétique nanométrique engendre un diffractogramme : un ensemble de pics de diffraction dont les positions angulaires discrètes sont données par la relation de Bragg [67] :

$$\text{Avec :} \quad n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (24)$$

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : La longueur d'onde des rayons X ;

θ : Angle d'incidence des rayons X ;

d_{hkl} : La distance inter-réticulaire (distance entre deux plans cristallographiques) de la famille de plans caractérisés par les indices de Miller h , k et l .

Cette équation constitue la base d'un grand nombre d'applications possibles de la diffraction des rayons X. Ce phénomène est très largement utilisé pour la caractérisation des solides cristallins (détermination des phases et leur proportion). La technique de diffraction des rayons X permet également la détermination des contraintes dans les matériaux cristallins.

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

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

I.2.3.1.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou IRTF) est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption d'un rayonnement infra-rouge par l'échantillon à analyser. Elle permet de caractériser les fonctions superficielles du matériau et de déterminer la structure des matières organiques [68].

Pour la préparation des échantillons de pastilles, une faible quantité de phosphate sec finement broyée, est mélangée avec du KBr anhydre dont le phosphate représente 20% en masse. Le mélange est homogénéisé dans un mortier. Cette technique va permettre, de mettre en évidence les changements structuraux après traitement. Les spectres sont enregistrés en absorbance dans l'intervalle du nombre d'onde $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF (SHIMADZUE IRAFFINITY-1).

Principe :

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement où on enregistra une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [69].

I.2.3.1.2.3. Mesures texturales (méthode BET) [70, 71]:

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

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

- La surface spécifique ;
- Le volume poreux ;

- La forme et la taille des pores ;
- La distribution des pores.

La surface spécifique, le volume poreux de l'adsorbant utilisé (phosphate fraction fine (FF)) au cours de cette étude ont été déterminés par l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) dont la forme linéaire est la suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (25)$$

Avec :

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

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

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant (cm^3/g) ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide avec $C = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}}$;

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

E_L : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée (J/Kg) ;

R : Constante des gaz parfaits (J/mol.K) ;

T : Température absolue (K).

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

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

$$\beta = \frac{1}{C \cdot V_m}$$

On peut alors déterminer graphiquement les valeurs de V_m et C .

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

$$S_{\text{BET}} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (26)$$

Avec :

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

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

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

$$S_{\text{BET}} = 4,356 V_m \quad (27)$$

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

$$V_P = \frac{M \cdot V_{ads}}{\rho \cdot V_M} \quad (28)$$

Avec:

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

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

$V_p = 0,0015468 \cdot V_{ads}$ (volume poreux total (cm^3/g)).

I.2.3.1.2.3.1 Technique expérimentale :

L'adsorption d'azote par la méthode statique est menée dans un appareil volumétrique appelé « Micromeritics accusorb ».

Avant toute mesure d'adsorption, les échantillons de phosphates ont été dégazés à 200°C pendant 14 heures sous 10^{-9} Pa . Cette préparation a pour but de débarrasser la surface des solides de toutes les espèces (H_2O , $\text{CO}_2 \dots$) retenues par adsorption physique et de permettre ainsi d'avoir des mesures reproductibles. La cellule d'adsorption contenant le matériau adsorbant est immergé dans un bain cryogénique contenant de l'azote liquide. Ainsi, les tests d'adsorption ont été réalisés à la température de l'azote liquide ($77,35 \text{ K}$).

I.2.4. Adsorbat :

Nous nous sommes intéressées dans notre étude à l'adsorption du cadmium (sous forme de $(\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O})$). Ses propriétés physico- chimiques sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physico- chimiques de $(\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O})$.

Nom	Aspect	Masse atomique (g/mol)	Odeur	Point de fusion (°C)	Densité à 20°C	Solubilité dans l'eau à 20 °C (g/L)	Indications de danger
Sulfate de Cadmium hydraté $(\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O})$	Cristaux blancs	256,52	Inodore	41	3,08	Très soluble	Toxique

I.3. Application des phosphates naturels dans l'adsorption de Cd^{2+}

Après la caractérisation des phosphates naturels utilisés, nous avons étudié l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du cadmium par les phosphates de granulométrie $< 100 \mu\text{m}$ (FF).

I.3.1. Paramètres étudiés pour l'adsorption de Cd^{2+}

Dans les procédés d'adsorption, les paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la capacité d'adsorption sont :

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

I.3.2. Préparation de solution de Cadmium :

La solution mère de concentration 1g/L en Cd^{2+} , a été préparée en faisant dissoudre 2,28200g de sulfate de Cadmium ($\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$) et on complète par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge jusqu'à avoir 1L de solution.

Les solutions de concentrations plus faibles (20, 40, 60 et 80 mg/L) ont été préparées par dilution des solutions mères.

Remarque :

Le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 1N.

L'eau distillée utilisée a une conductivité de 1,1 à 2,5 $\mu\text{s}/\text{cm}$ et de pH égale à 6 ± 0.2 .

I.3.3. Protocole expérimental :

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans un ballon, couvert par un bouchon afin d'éviter la contamination de nos solutions et la modification du pH.

Une certaine quantité de phosphate est introduite dans le ballon avec 100ml de la solution d'adsorbat (ions Cd^{2+} en solution) 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, dans un chauffe ballon afin d'assurer le contact entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Après un temps d'agitation donné, un volume de 10ml de la solution est prélevé et centrifugé à 5000 tr/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle est suivie par spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A), après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Nous donnons sur la figure I.1, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.



Figure I.1 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

Les essais d'adsorption consistent en premier lieu à suivre les cinétiques d'élimination de l'adsorbat. Après avoir déterminé le temps d'équilibre, le même protocole expérimental a été suivi pour l'étude des isothermes d'adsorption.

I.3.4. Méthode de dosage :

Les concentrations inconnues sont déterminées en se servant de l'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage, représentant la densité optique en fonction de la concentration.

I.3.4.1. Préparation des solutions étalons :

Les solutions étalons de concentration variant de 0,02 à 2,5mg/L, on été préparées par dilution d'une solution mère de concentration égale à 1000mg/L en Cd^{2+} et analysées par S.A.A.

I.3.4.2. Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t) :

La quantité d'adsorbat q_t fixé à l'instant t sur l'adsorbant, est calculée à partir de l'équation (10) selon la relation suivante :

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

I.3.4.3. Détermination du taux de métal éliminé (% élim) :

Il est déterminé par la relation suivante [72]:

$$\% \text{ élim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (29)$$

Avec :

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

I.4. Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A) :

L'analyse des solutions d'adsorbat a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption atomique. C'est une méthode d'analyse quantitative, très utilisée pour doser des métaux présents en solution. Elle permet un dosage rapide, précis. Même des éléments à l'état de traces en présence d'autres éléments en forte concentration peuvent être détectés par cet appareil.

Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, une faible quantité de substance est nécessaire et la facilité de préparation des solutions étalons.

Les inconvénients majeurs de cette technique sont les suivants : nécessité d'utiliser pour chaque élément à doser une source caractéristique, technique d'analyse destructrice, domaine d'application limité presque exclusivement aux métaux, nécessité d'avoir des concentrations assez peu élevées et nécessité enfin de faire passer l'échantillon en solution.

a) Appareillage et fonctionnement

La S.A.A est basée sur le mécanisme d'absorption de radiations lumineuses par les atomes neutres d'un élément. Les atomes sont obtenus par vaporisation dans un brûleur de la solution contenant l'élément à doser. La mesure de l'intensité lumineuse avant et après le passage dans le vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption.

Nous donnons sur la figure I.2 le schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique et ces principales parties.

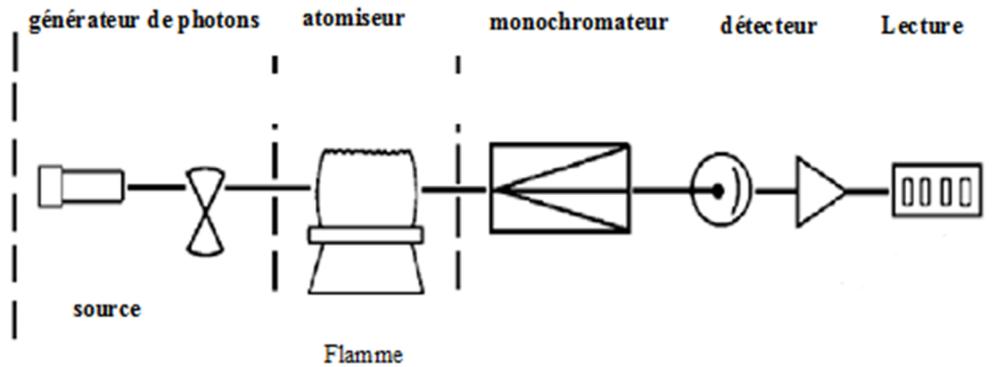


Figure I.2 : Schéma du principe de fonctionnement du spectrophotomètre d'absorption atomique.

- **Un générateur de photons:** Densité à fournir un flux de photons d'une intensité constante dans le temps et de fréquence bien définie correspondant à l'élément à doser.
Comme générateur de photons le plus répandu, on cite la lampe à cathode creuse qui est constituée par le métal à doser excité par une décharge cathodique dans une atmosphère gazeuse (néon ou argon) à très basse pression.
- **Un atomiseur :** Il consiste à réduire l'élément à doser à l'état atomique par une flamme alimentée par un mélange de gaz combustible et de comburant. Il est caractérisé par sa vitesse de combustion et sa température.
- **Un monochromateur simple :** Destiné à la sélection de la longueur d'onde.
- **Un détecteur :** Dans la plupart des cas, il s'agit d'un photomultiplicateur relié à un amplificateur de signal.
- **Un système de visualisation :** dans la majorité des spectrophotomètres modernes, la lecture se fait directement sur l'écran d'un micro-ordinateur relié à l'appareil.

b) Loi de Beer Lambert :

L'absorbance fonction de la concentration de la solution que l'on cherche à déterminer, est donnée par la loi de **Beer Lambert [73] :**

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot L \cdot C_i \quad (30)$$

Où :

A : Absorbance ou densité optique interne ;

I_0 : Intensité du faisceau lumineux incident (Cd : candella);

I : Intensité du faisceau lumineux transmis (Cd);

$\epsilon_{\lambda,i}$: Coefficient d'extinction molaire du composé i , ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$);

C_i : Concentration molaire du composé i à doser ($mol \cdot L^{-1}$);

L : Longueur du trajet optique (cm) dans la flamme contenant l'élément à doser.

La figure I.3, représente la courbe d'étalonnage déterminée à $pH=6$.

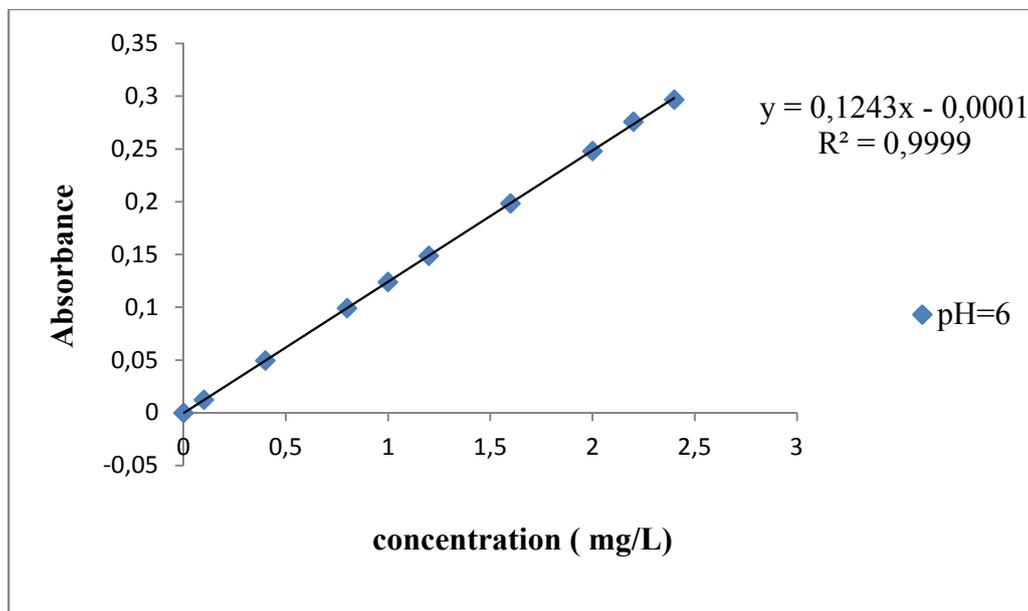
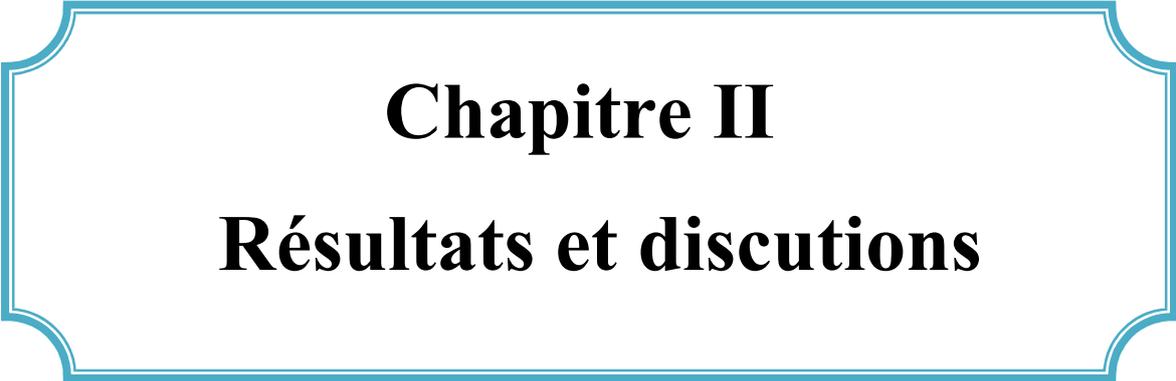


Figure I.3 : Représentation de la courbe d'étalonnage du Cadmium déterminée à $pH = 6$ à

$$(\lambda_{\max} = 228,8 \text{ nm}).$$

A partir de cette droite, nous pouvons calculer la concentration résiduelle en adsorbat.



Chapitre II
Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les résultats de la caractérisation physico-chimique du phosphate étudié (FF) (IRTF, BET et DRX). En deuxième lieu nous donnerons les résultats de l'étude sur l'adsorption des ions Cd^{2+} par le phosphate et l'influence de certains paramètres sur le pouvoir d'adsorption.

II.1. Caractérisation physico- chimique de l'adsorbant

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

Les résultats obtenus pour l'échantillon étudié (FF) sont représentés dans le diffractogramme de la figure II.1.

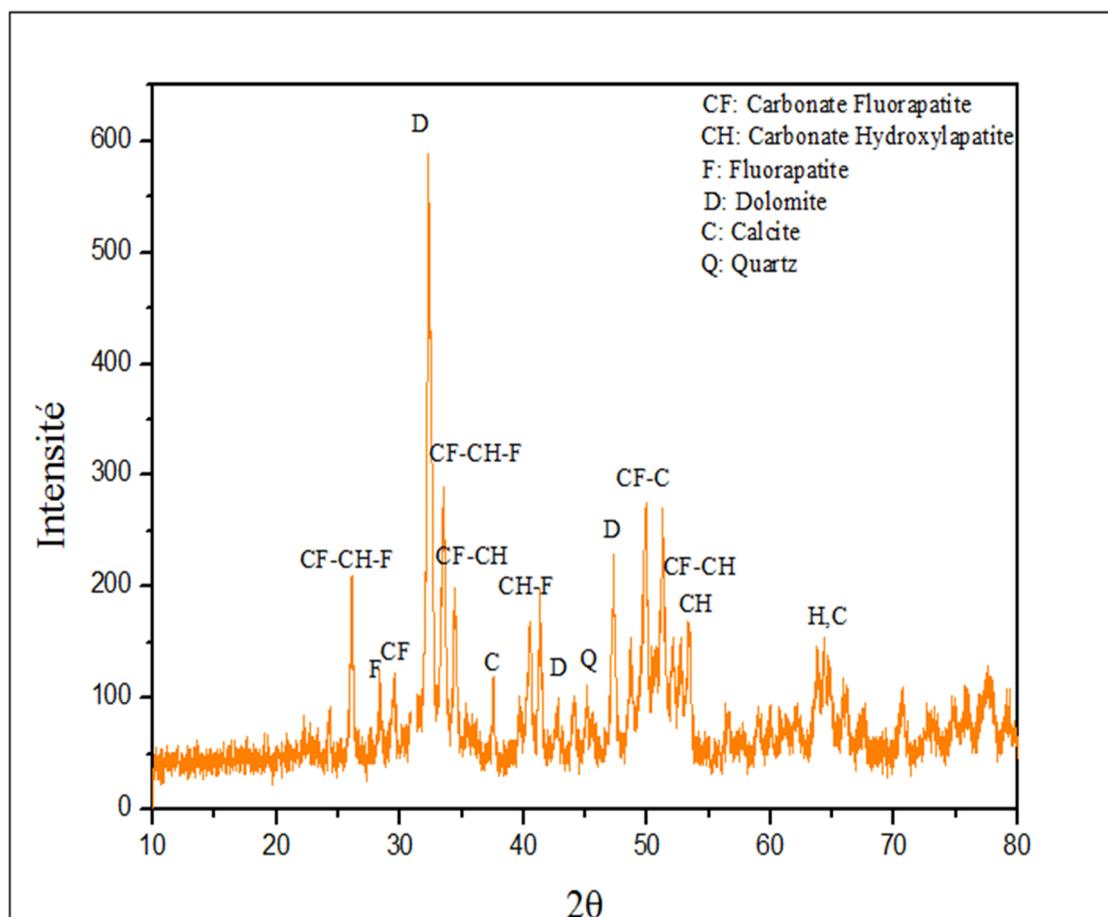


Figure II.1: Diffractogramme des RX.

On y voit des raies fines. Les espèces minérales identifiées pour l'échantillon étudié sont représentées sur le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition minéralogique du phosphate naturel (FF).

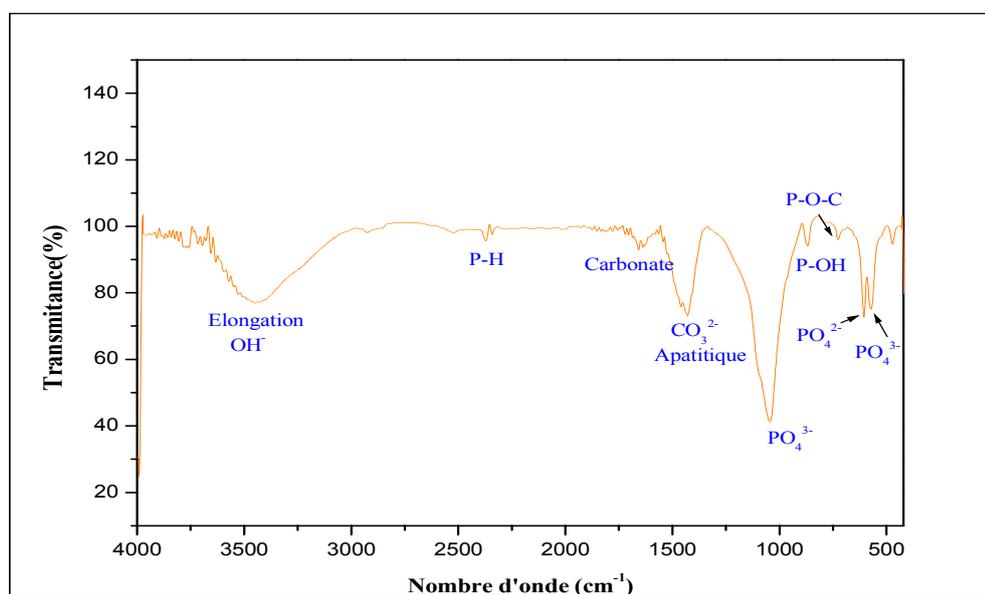
Type d'échantillon	Minéraux principaux	Minéraux secondaires
FF	Dolomite	Fluorapatite, Carbonate Fluorapatite, Carbonate hydroxylapatite, Quartz et Calcite

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique, la présence de dolomite ($\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$) comme mineral principal et du Carbonate Fluorapatite ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 \text{F}$), de la Fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), de carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$), du quartz (SiO_2) et de 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

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

La figure (II.2) correspond au spectre d'absorption IR de notre adsorbant.

**Figure II.2** : Spectre IR.

L'identification et les positions des bandes observées par IR sont rapportées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Position et identification des bandes observées par IR.

Position en (cm-1) et intensité des bandes	Identification des bandes
568	Ions PO_4^{3-}
610	Ions PO_4^{2-}
726	P-O-C
780-800	SiO
868	Elongation P-OH des groupes HPO_4
1046	Ions PO_4^{3-}
1428	CO_3^{2-} apatitique
1645	CO_3^{2-}
2364	P-H
3410-3500	Elongation OH, OH lié au $\text{Ca}(\text{OH})_2$

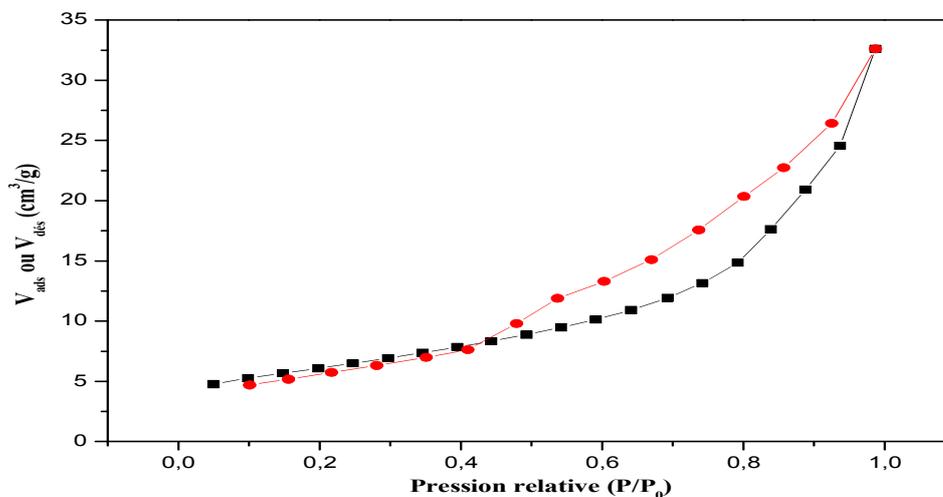
L'analyse par spectrométrie Infrarouge, a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxydes OH^- de l'apatite.

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 phosphate.

II.1.3. Mesures texturales (B.E.T)

II.1.3.1. Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à (77,35 K)

L'isotherme d'adsorption- désorption de l'azote à 77,35K obtenue pour notre adsorbant est tracée sur la figure II.3.

**Figure II.3** : Isotherme d'adsorption et désorption d'azote de l'adsorbant.

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 caractéristique des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Ce sont les caractéristiques d'un solide mésoporeux.

II.1.3. Détermination de la surface spécifique

L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) sur un adsorbant (phosphate FF) permet de déterminer la surface spécifique

En reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$ 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 et donc la surface spécifique. Nos résultats sont représentés sur la figure (II.4).

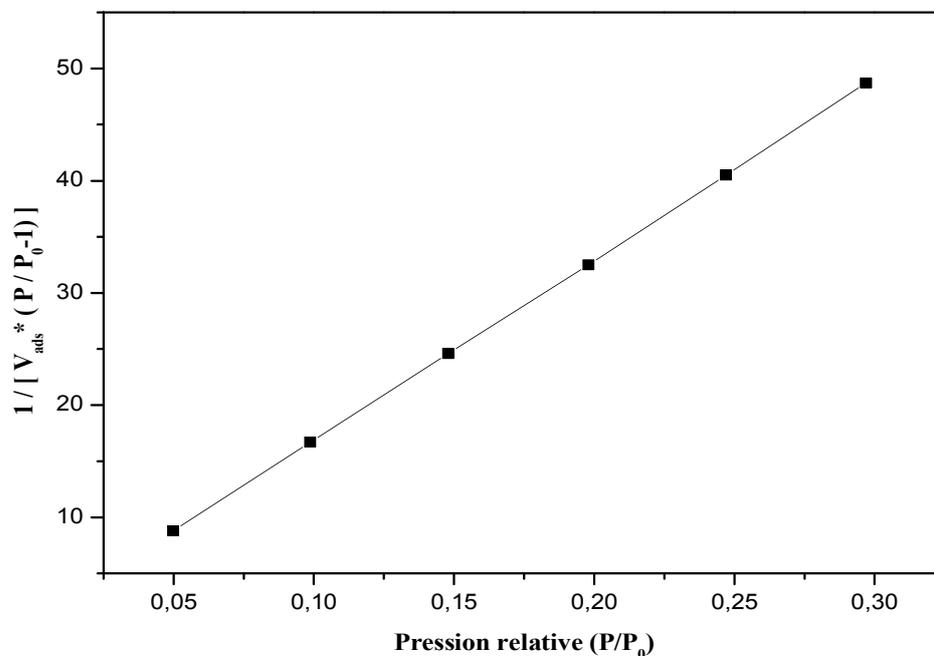


Figure II.4 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K.

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, en appliquant l'équation (27). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Résultats du modèle BET pour notre échantillon.

adsorbant	α (pente)	β (ordonnée à l'origine)	C	V_m (cm ³ /g)
FF	161,11	0,7182	225,235	0,0062

II.1.3.3. Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique

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 [74]. Il est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0=1$), il est habituellement exprimé en cm³ 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 [75].

On peut déduire le volume poreux total ainsi que la surface spécifique du phosphate utilisé à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77,35 K. les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4 : Volume poreux total et la surface spécifique de l'adsorbant.

Adsorbant	P/P_0	Volume poreux total (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)
FF	0,9868	0,005042	25.92

La valeur du volume poreux (0,005042 cm³/g) montre que le phosphate naturel utilisé possède une faible porosité.

II.1.3.4 Etude de la porosité

Afin de mettre en évidence la microporosité de la fraction fine (FF) utilisé au cours de cette étude, on a fait appel à la méthode du diagramme t (t-plot) qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées en fonction de la pression relative.

L'estimation de cette épaisseur (t) est tirée [75]:

Soit de l'équation de Halsey :

$$t = 3,54 * \left[-5 * l \frac{P_0}{P} \right]^{1/3} \quad (31)$$

Soit de l'équation de Harkins-Jura :

$$t = \left[\frac{0.1399}{0.034 - \frac{P}{P_0}} \right]^{0.5} g \quad (32)$$

Dans notre cas, l'estimation de l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées a été calculée en utilisant la relation de Harkins et Jura.

- Pour des solides non microporeux, on obtient une droite passant par l'origine et dont la pente est une mesure de l'aire externe ;
- Pour des solides microporeux, la droite ne passe pas par l'origine. La pente de la partie linéaire donne accès à la surface externe et d'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume microporeux, une déviation par rapport à la droite peut être due, soit à la présence de petits micropores (ultra-micropores et super-micropores), dans ce cas, on observe une pente décroissante aux pressions relatives élevées.

Les résultats obtenus pour la fraction fine, sont tracés sur la figure II.5.

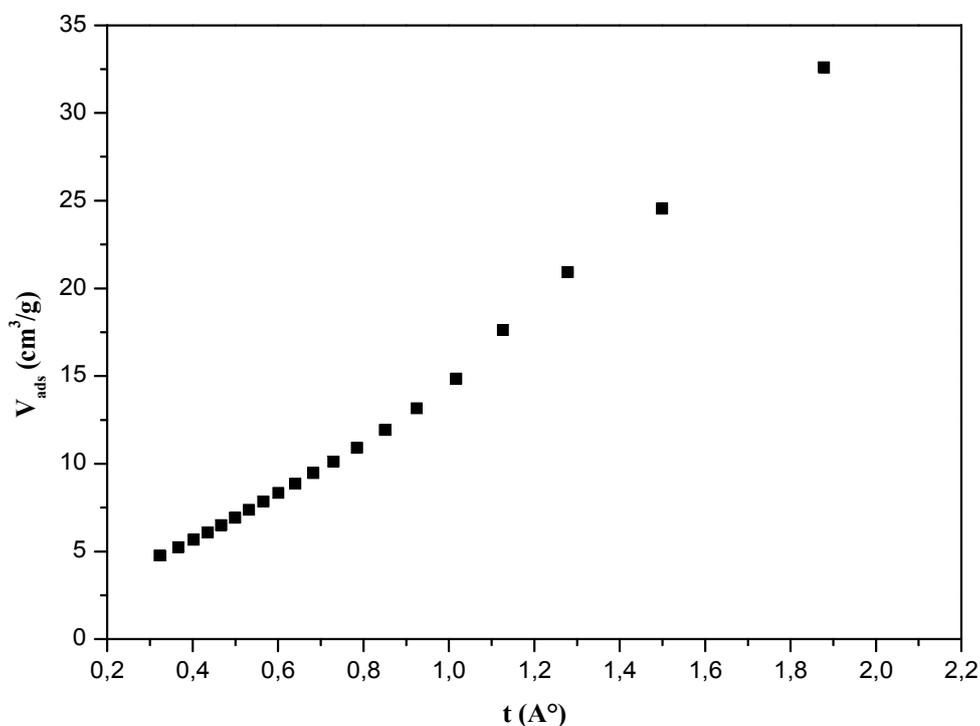


Figure II.5 : Diagramme de t-plot.

Il ressort que la courbe transformée (t) ressemble à la forme II de De Boer, correspondant aux adsorbants mésoporeux, pour ce type, la forme linéaire entre V_{ads} et t n'est valable que pour les faibles valeurs de P/P_0 [76]. Ainsi, nous constatons, que la courbe transformée (t) correspondante est une droite passant par l'origine, tant que l'épaisseur de la couche multimoléculaire ne dépasse pas 12 \AA . Au delà de cette valeur, on observe un changement de pente qui est dû probablement au remplissage de deux catégories de macropores.

Sur le tableau II.5 est portées l'ensemble des valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la multimoléculaire donnés par Harkins & Jura.

Tableau II.5 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.

P/P_0	$t (\text{Å})$	$V_{ads} (\text{cm}^3/\text{g})$	P/P_0	$t (\text{Å})$	$V_{ads} (\text{cm}^3/\text{g})$
0,0498	0,32350456	4,7632	0,542	0,68288522	9,4762
0,0987	0,36682457	5,2514	0,591	0,73015755	10,1316
0,148	0,40245541	5,6738	0,641	0,78480211	10,9114
0,198	0,43558858	6,0836	0,693	0,85080546	11,9327
0,247	0,46706487	6,5042	0,742	0,92474585	13,1556
0,297	0,49926736	6,9286	0,792	1,01695182	14,8512
0,346	0,53166692	7,3737	0,839	1,12653092	17,6273
0,395	0,56554612	7,8473	0,888	1,27851218	20,9172
0,443	0,60078497	8,3333	0,937	1,49900428	24,5455
0,493	0,64037476	8,8663	0,987	1,87761888	32,5988

Nous avons tracé sur la figure II.6 la variation de l'épaisseur de la multicouche en fonction des pressions relatives.

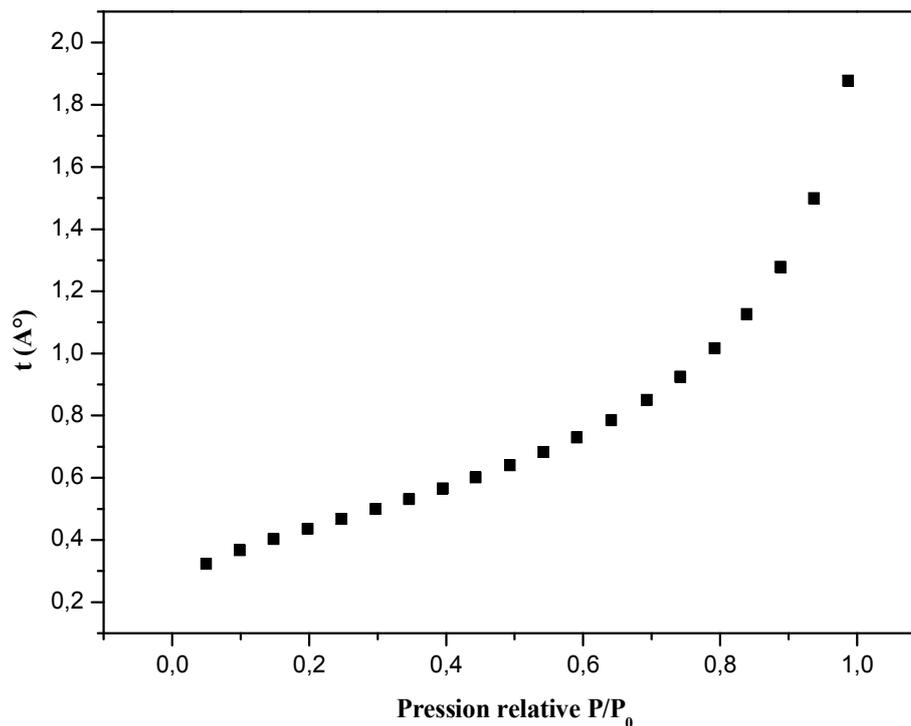


Figure II.6 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.

La courbe universelle t , de De Boer est bien représentée par l'équation de Harkins & Jura, tant que la pression relative ne dépasse pas 0.8.

Pour des pressions relatives d'équilibre supérieures à 0.8, les valeurs expérimentales de De Boer ne sont pas représentées par cette équation, cela peut s'expliquer dans la mesure où il peut apparaître une condensation capillaire entre les grains qui se produit à des pressions relatives d'autant plus faibles que les grains sont plus fin [74].

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

Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de certains paramètres (le temps de contact, la concentration et la température de la solution, la masse de l'adsorbant) sur la quantité Cd^{2+} adsorbée.

Dans un deuxième temps, nous nous intéresserons à la cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} , ainsi qu'à la modélisation des isothermes d'adsorption.

II.2.1. Influence du temps de contact et de concentration initiale en Cd^{2+}

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption de Cd^{2+} comme premier paramètre, est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. L'étude cinétique a été réalisée pour des concentrations en Cd^{2+} égales à (20, 40 et 80 mg/l). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.7.

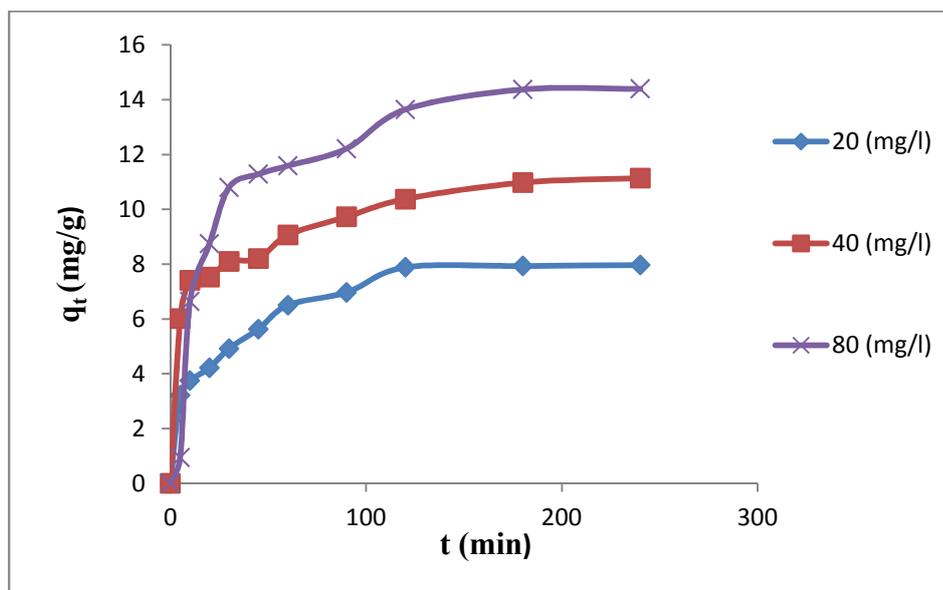


Figure II.7 : Evolution de la quantité en Cd^{2+} absorbée en fonction du temps de contact (pH=6, m=0,2g, T=20°C ; ω =300 tr/min).

L'analyse des courbes de la figure II.7, montre que la vitesse d'adsorption des ions Cd^{2+} par le phosphate (FF) évolue rapidement pendant les 90 premières minutes, ensuite nous observons une stabilisation. Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre l'adsorbant en solution aqueuse et l'adsorbant fixé par le solide.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des ions Cd^{2+} adsorbés, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbant pour le reste de nos expériences à 2 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 des forces de répulsion entre les ions Cd^{2+} adsorbés et ceux qui se trouvent en solution [76].

La quantité de Cd^{2+} 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 [77,78].

II.2.2. Influence de la concentration en phosphate R (g/l) sur le taux d'élimination de Cd^{2+} .

Pour mieux mettre en évidence l'efficacité du phosphate naturel pour l'adsorption des ions Cd^{2+} , nous avons reporté sur la figure II.9, l'évolution du taux d'élimination des ions Cd^{2+} de la phase aqueuse en fonction des concentrations en adsorbant R(g/L). Nos résultats sont représentés sur la figure II.8.

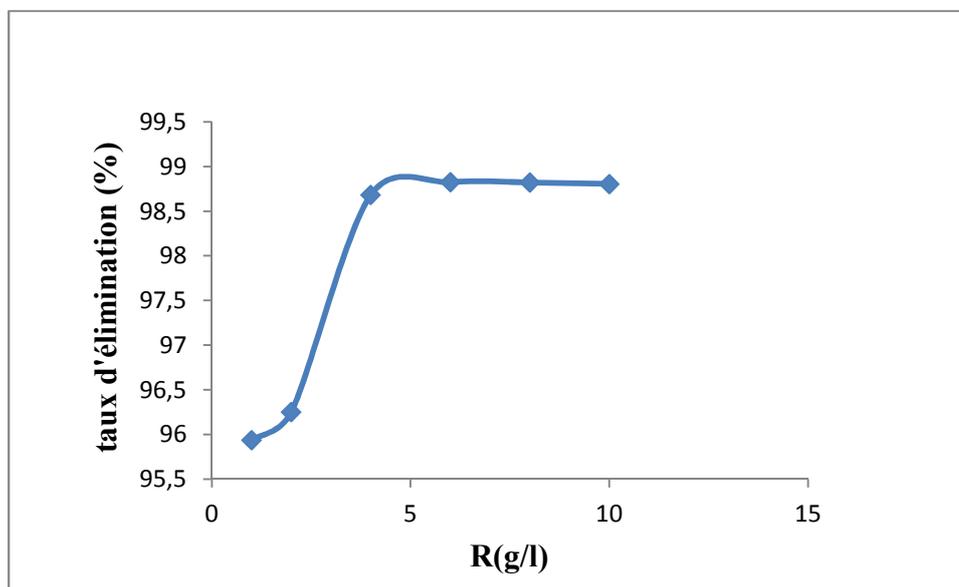


Figure II.8 : Evolution du taux d'élimination de Cd^{2+} en fonction de la concentration de phosphate R (g/L)= 40mg/L pH=6 ; m=0,2g ; T=20°C ; ω =300 tr/min ; t=120 min)

Nous constatons que, le taux d'élimination des ions Cd^{2+} augmente au fur et à mesure que la concentration en phosphate naturel augmente et le taux d'élimination maximal des ions Cd^{2+} (**98,825%**) est atteint pour une concentration en phosphate de **6 g/L**, ensuite il y'a une stabilisation.

L'augmentation du taux d'élimination avec l'accroissement de la concentration en phosphate est dû à l'augmentation de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs sur l'adsorbant [79]. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse **6 g/L**, le rendement diminue légèrement car l'ajout de phosphate n'implique plus l'augmentation de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats, on

peut dire qu'au-delà de **6 g/L** il n'y a plus d'influence de la concentration de la suspension de phosphate sur le taux d'élimination et pour cela nous avons jugé inutile d'aller au-delà **6 g/L**.

II.2.3. Isotherme d'adsorption

D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (q_e) sur un matériau en fonction de sa concentration à l'équilibre (C_e).

II.2.3.1. Type d'isotherme d'adsorption

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption nous avons représenté la quantité de Cd^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre C_e (figure II.9).

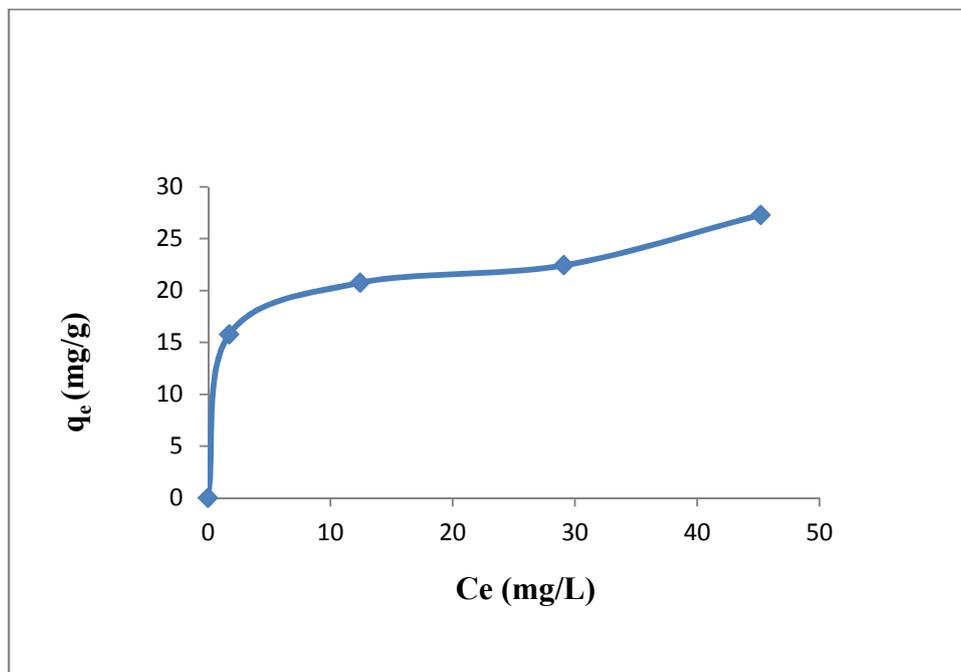


Figure II.9 : Isotherme d'adsorption de Cd^{2+} sur le phosphate naturel

($m = 0,2g$; $pH=6$; $T=20^{\circ}C$ $\omega=300$ tr/min ; $t=120$ min).

L'allure de cette isotherme indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini de l'adsorbant, que chaque site n'est successible de fixer qu'un seul ion Cd^{2+} et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins, d'autre part l'absence de palier aux fortes concentrations, indique une mésoporosité développée.

Ce type d'isotherme peut être décrit par le modèle de Freundlich et Langmuir. Celles –ci sont généralement utilisées pour décrire l'adsorption des métaux lourds sur des supports d'origine minérale [80, 81,82].

II.2.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes de l'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Pour l'analyse de nos résultats, nous avons utilisé les modèles de Langmuir, de Freundlich et le modèle de diffusion intra- particulaire, présentés dans la partie théorique (chapitre I).

II.2.4.1. Modèle de Langmuir

La figure II.10 montre la linéarisation des données expérimentales $(C_e/q_e) = f(C_e)$ obtenues lors de l'adsorption des ions de cadmium par le phosphate naturel (FF).

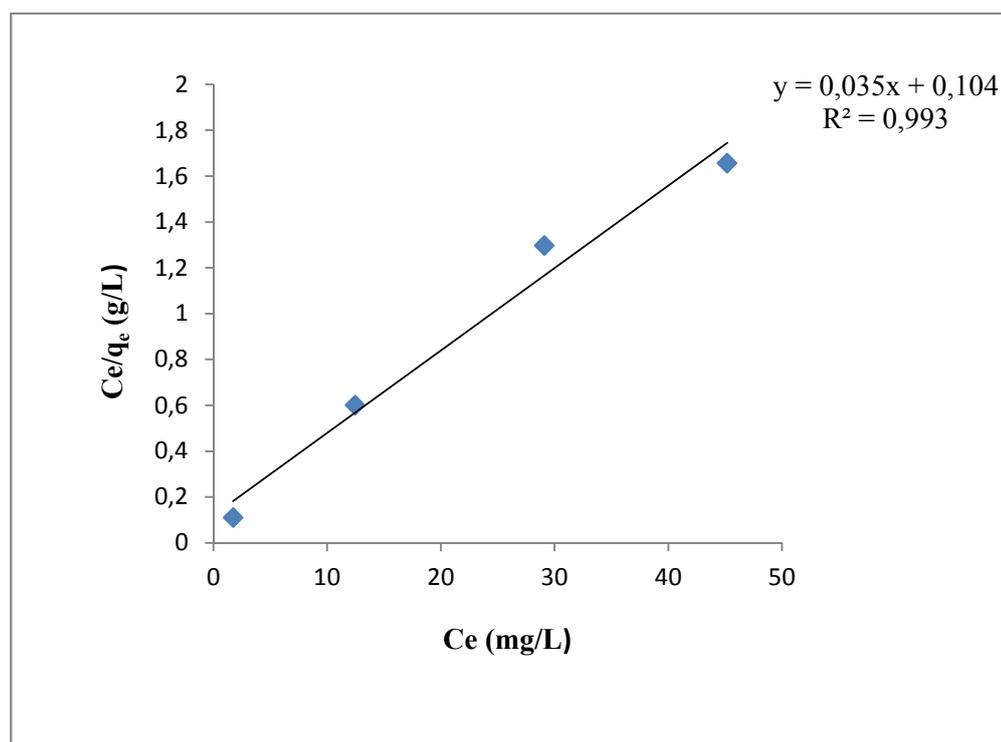


Figure II.10 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

(pH=6 ; m=0,2g ; T=20°C ; ω =300 tr/min ; C_i =40 mg/L ; t=120 min)

Le tableau II.6 regroupe les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir, calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite observée sur le graphique de la figure II.10.

Tableau II.6 : Valeurs des constantes de Langmuir.

Adsorbant	T (°C)	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R _L			R ²
				20 (mg/L)	40 (mg/L)	80 (mg/L)	
FF	20	28,57143	0,3365	0,1294	0,0692	0,0358	0,993

D'après ces résultats, on déduit que la valeur du coefficient de corrélation obtenu à partir de l'expression de Langmuir met en évidence que l'adsorption des ions Cd²⁺ obéit au modèle de Langmuir. Ainsi, les valeurs de R_L calculés sont comprises entre 0 et 1, ce qui signifie que l'adsorption du cadmium sur les phosphates naturels est favorable.

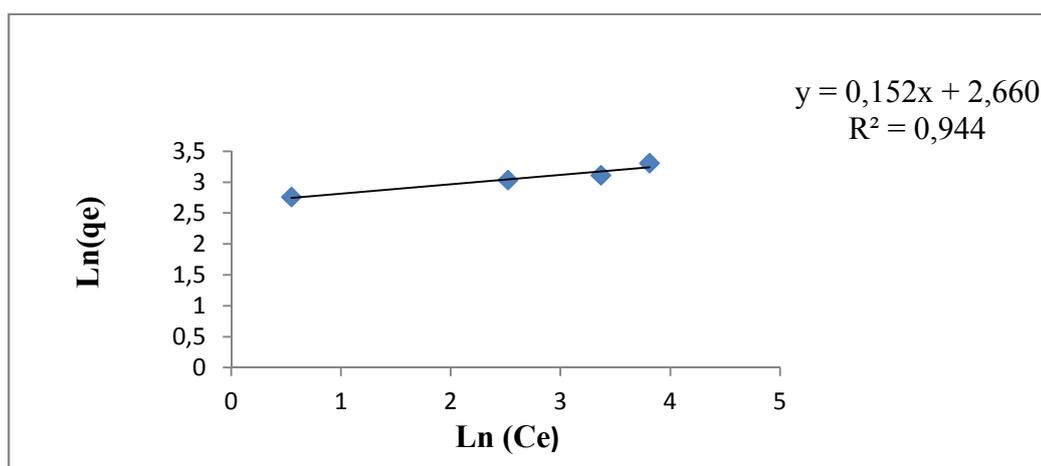
La valeur de R_L est calculée à partir de la loi suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K \cdot C_0} \quad (33)$$

II.2.4.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich décrit les systèmes hétérogènes et l'adsorption réversible, et n'est pas limitée à la formation d'une couche unitaire complète [83].

Le tracé de (Ln(q_e)) en fonction de (Ln(C_e)) a conduit à la figure II.11. Cette figure nous permet de calculer les constantes de Freundlich K_F et 1/n.

**Figure II.11** : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

(pH=6 ; m=0,2g ; T=20°C ; ω =300 tr/min ; C_i=40 mg/L ; t=120 min)

Ces résultats ainsi que le coefficient de corrélation sont reportés dans le tableau II.7.

Tableau II.7 : Valeurs des constantes de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	1/n	R^2
FF	20	14,2962891	6,578947368	0,152	0,944

La valeur du coefficient de corrélation obtenu selon les deux modèles montre que l'adsorption obéit plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich, $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

II.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre des ions Cd^{2+} et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption, Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption ; dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre ainsi que le modèle intra-particulaire.

II.2.4.1. Modèle cinétique de premier ordre

La figure II.12 donne les résultats obtenus en utilisant le modèle de premier ordre, pour la FF à différentes concentrations initiales. Les résultats concernant les constantes de vitesse K_1 ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) sont reportés dans le tableau II.8.

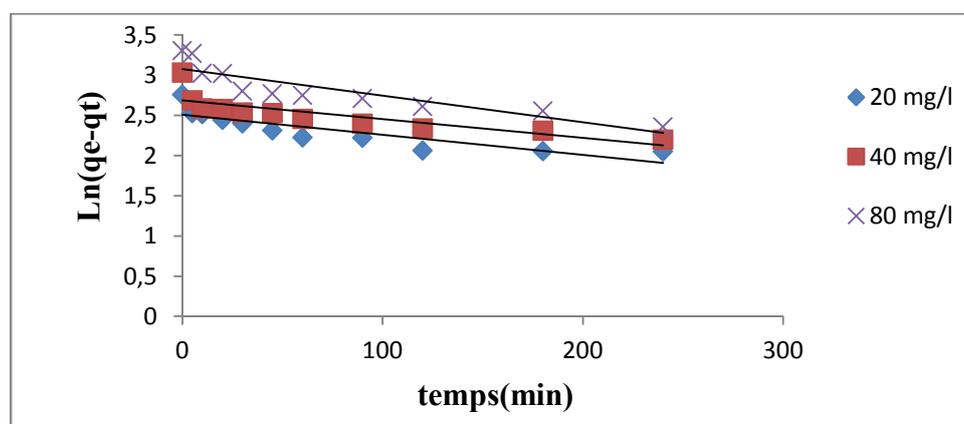


Figure II.12 : Représentation graphique selon le modèle de premier ordre

(pH=6 ; m=0,2g ; T=20°C ; ω =300 tr/min ; C_i =40 mg/l ; t=120 min)

Tableau II.8 : Constantes de vitesse K_1 et quantité de Cd^{2+} adsorbées à l'équilibre (q_e).

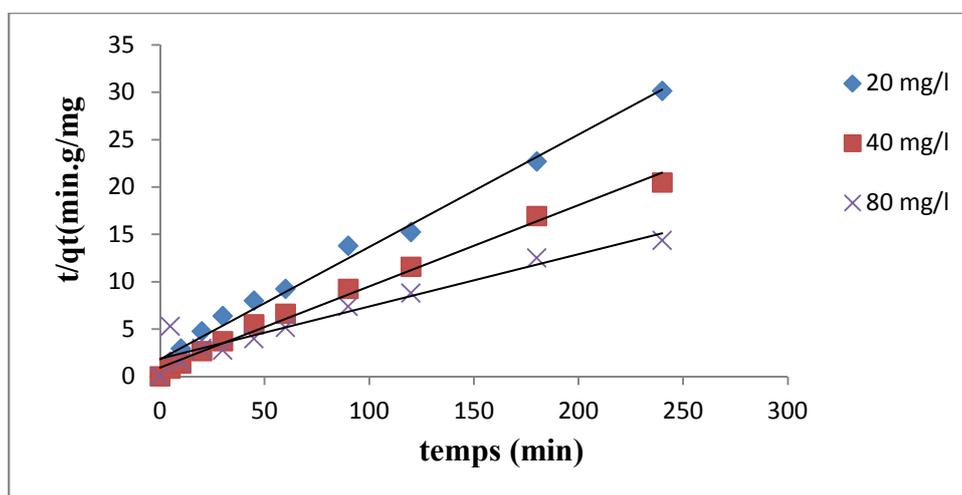
adsorbant	Concentration (mg/L)	K_1 (min^{-1})	q_e (cal) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
FF	20	0,002	15,7705	8,47457627	0,739
	40	0,002	20,75	11,76470588	0,672
	80	0,003	27,2857	18,18181818	0,781

D'après les courbes obtenues, on constate que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en Cd^{2+} .

D'autre part si on se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) on peut dire que la cinétique d'adsorption de Cd^{2+} sur les phosphates (FF) ne montre pas une bonne linéarité, ce qui signifie que l'adsorption n'obéit pas au modèle cinétique de premier ordre.

Ainsi, l'écart important entre $q_{e(cal)}$ et $q_{e(exp)}$, nous permet de confirmer que la cinétique d'adsorption n'est pas de premier ordre.

II.2.4.2. Modèle cinétique de second ordre

**Figure II.13 :** Représentation graphique selon le modèle de second ordre

(pH=6 ; m=0,2g ; T=20°C ; ω =300 tr/min ; C_i =40 mg/l ; t=120 min)

Les résultats concernant les constantes de vitesse K_2 ainsi que les coefficients de corrélation (R_2) des droites obtenues sont consignés dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : Constantes de vitesse K_2 et quantités de Cd^{2+} adsorbées à l'équilibre (q_e).

Adsorbant	Concentration (mg/L)	K_2 (g.mg.min ⁻¹)	q_e (cal) (mg/g)	q_e (exp) (mg/g)	R^2
FF	20	0,007765755	15,7705	12,25580865	0,990
	40	0,007802305	20,75	14,65820138	0,991
	80	0,001615916	27,2857	21,6932250	0,919

D'après les courbes obtenues, on constate que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en Cd^{2+} .

D'autre part, si on se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) qui sont proches de l'unité, on peut expliquer que la cinétique d'adsorption de Cd^{2+} sur le phosphate (FF) montre une bonne linéarité, ce qui signifie que le modèle du deuxième ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre. Cependant l'écart important entre q_e (cal) et q_e (exp), nous permet de conclure que la cinétique d'adsorption n'est pas ni du premier ordre, ni du second ordre.

II.2.4.3. Modèle de diffusion interne (intra-particulaire)

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en Cd^{2+} sont représentés sur la figure II.14. La représentation de (q_t) en fonction de ($t^{0.5}$) permet de calculer la constante de vitesse K_d (tableau II.11) et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

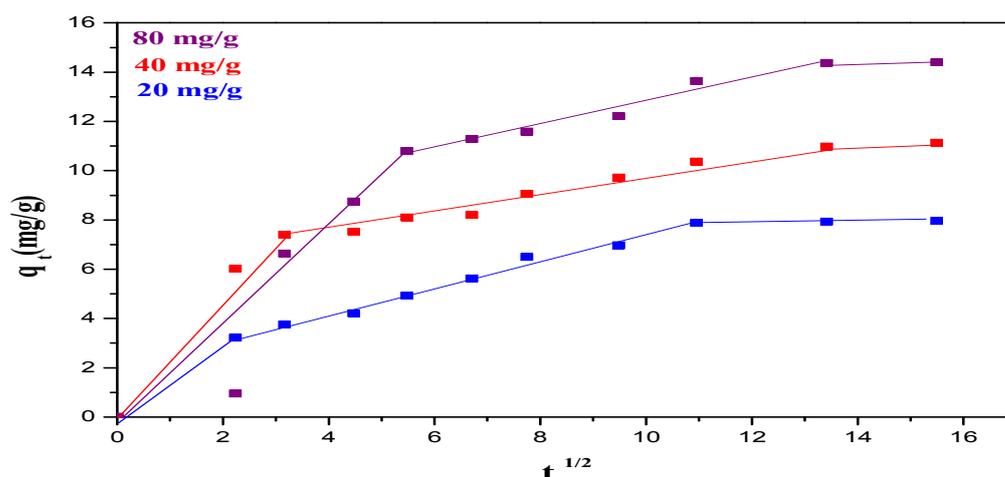


Figure II.14 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour différentes concentrations initiales

(pH=6 ; m=0,2g ; T=20°C ; ω =300 tr/min).

D'après le tracé de la courbe q_t en fonction de $t^{0,5}$ pour différentes concentrations initiales, il est évident que quelle que soit la concentration initiale en Cd^{2+} , que le processus d'adsorption se déroule en trois étapes.

La première portion de droite correspond à la diffusion de l'adsorbat du sein de la solution à la surface de l'adsorbant ou à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant.

La deuxième portion de droite décrit une adsorption graduelle où la diffusion intra-particulaire dans les macro, méso et micropores est l'étape limitante. Le troisième segment de droite est attribué à l'établissement d'un équilibre.

Ces droites ont permis de calculer les constantes de vitesse correspondant à la diffusion à travers la couche limite (K_{d1}) et à la diffusion intra-particulaire (K_{d2}). Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau II.10.

Tableau II.10 : Valeurs des constantes de diffusion intra-particulaire.

T (°C)	C_0 (mg/L)	K_{d1} (mg.g-1.min ^{1/2})	R^2	K_{d2} (mg.g-1.min ^{1/2})	R^2
20	20	1	1	0,54	0,991
	40	2,407	0,987	0,381	0,977
	80	1,964	0,997	0,473	0,968

Ces résultats montrent que les constantes de vitesse Kd_1 sont supérieures à Kd_2 , ce qui indique que la diffusion intra-particulaire est celle qui contrôle la cinétique d'adsorption.

II.2.5. Influence de température

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de Cd^{2+} adsorbée par la fraction fine (FF) a été réalisée à différentes températures (20, 30, 40 et 50°C), par la mise en contact de 100 ml de solution de Cd^{2+} de concentration initiale égale à 40 mg/L, pH=6, avec une masse d'adsorbant de 0,2 g. la vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 300 tr/min .

La figure II.15 représente la quantité de Cd^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la température du milieu réactionnel

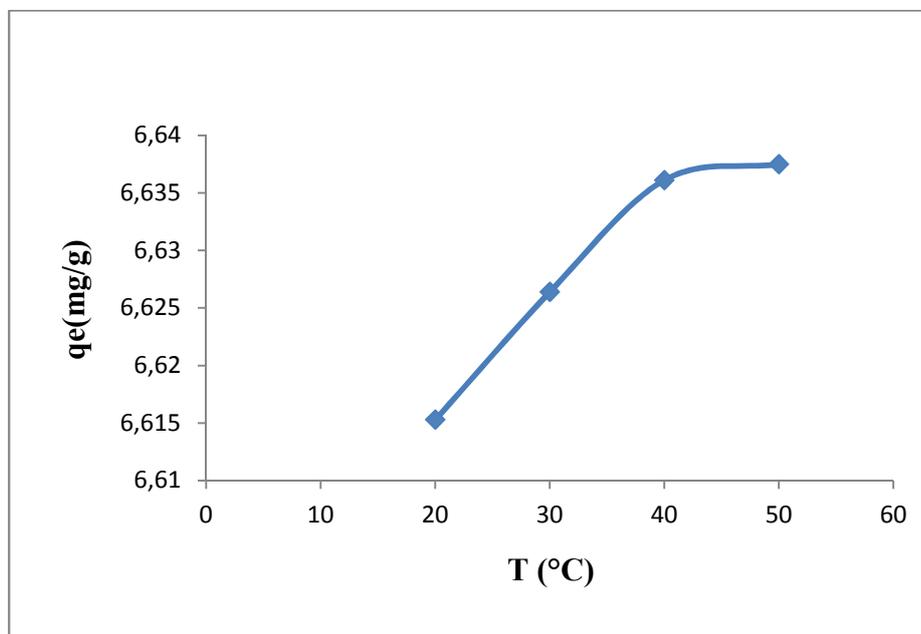


Figure II.15: Influence de la température sur l'adsorption de Cd^{2+}

(pH=6 ; m=0,6 g ; T=20°C ; ω =300 tr/min ; C_i =40 mg/L ; t=120 min).

L'analyse des résultats de la figure II.15 montre que la quantité de Cd^{2+} adsorbée augmente avec l'accroissement de la température entre 20 et 40 puis se stabilise.

L'augmentation de la quantité de Cd^{2+} adsorbée avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique. L'augmentation de la température, accroît la mobilité des ions Cd^{2+} ceci permet à l'adsorbat de pénétrer plus loin [84]. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers les pores puisque la diffusion est un phénomène endothermique [85].

II.2.5.1 Etude thermodynamique

Cette étude permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané ou non du processus. Pour cela, les grandeurs thermodynamiques (variation de l'enthalpie (ΔH°), la variation de l'énergie libre (ΔG°) et la variation de l'entropie (ΔS°)) pour l'adsorption de Cd^{2+} , ont été calculées à partir des relations (21,22 et 23) et les valeurs sont rassemblées dans le tableau II.10.

La constante d'équilibre (K_d) du processus d'adsorption est égale au (q_e/C_e).

L'enthalpie échangée (ΔH°) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de ($1/T$) figure II.16

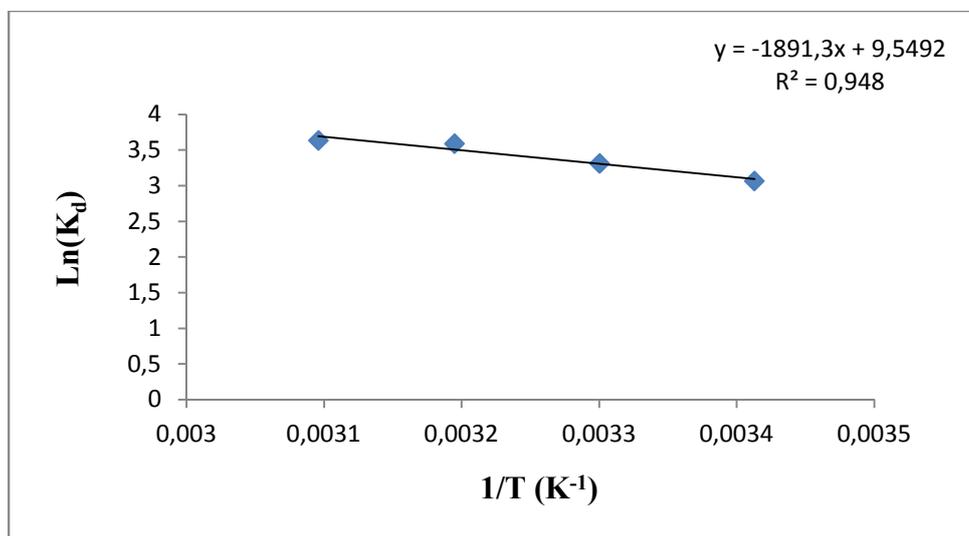


Figure II.16 : variation de $\text{Ln}(K_d)$ en fonction de ($1/T$).

(pH=6 ; m=0,6g ; ω =300tr/min ; t=120 min ; $C_i = 40\text{mg/L}$).

Le tableau II.11 regroupe l'ensemble des valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° .

Tableau II.11 : récapitulatif des valeurs d'enthalpie, d'énergie et d'énergie libre calculées dans l'intervalle de température étudié.

Adsorbant	Concentration (mg/L)	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)
FF	40	293	15,7218	79,3961	-7,5396
		303			-8,3335
		313			-9,1274
		323			-9,9213

D'après les résultats obtenus, nous constatons que $(\Delta H^\circ) > 0$ dans l'intervalle de température étudié, ce qui implique que l'adsorption est endothermique.

La valeur de ΔH° (15,722 KJ/mol) est inférieure à 50 KJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique.

La valeur de $\Delta S^\circ > 0$ évoque l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

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

Conclusion générale

CONCLUSION

Notre étude a porté sur l'élimination des ions Cd^{2+} en solution aqueuse par le phosphate naturel de granulométrie inférieur 100 μm (FF) de Djebel-Onk. Elle permet d'une part, de contribuer à la valorisation des matériaux minéraux locaux à faible concentration en phosphate pour une éventuelle utilisation dans le domaine de traitement des eaux chargées en espèces polluantes et d'autre part, évaluer l'efficacité de rétention des ions Cd^{2+} par le phosphate (FF).

Les différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF, BET) utilisées pour caractériser l'échantillon étudié ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique, la présence de 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 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), de carbonate hydroxylapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$), du quartz (SiO_2) et de 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.

- L'analyse par spectrométrie Infrarouge, a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxydes 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 phosphate

- 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 H_3 caractéristique des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Ce sont les caractéristiques d'un solide mésoporeux.

- L'étude cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption, situé à 120 minutes.

- La quantité de Cd^{2+} adsorbée par l'échantillon augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en ions Cd^{2+} et du temps de contact.
- L'étude de l'influence de quelques paramètres tels que : la concentration initiale en adsorbat, le temps de contact sur la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+} par un échantillon de phosphate naturel a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal en Cd^{2+} (98,825) sont :
 - Concentration initiale en Cd^{2+} : 40 mg/L.
 - Concentration de la suspension en phosphate : 6 g/L.
 - Température du milieu réactionnel : 40°C.
- A partir des valeurs expérimentales des concentrations à l'équilibre et de la quantité adsorbée, nous avons pu calculer les valeurs des différents paramétrés modèles mathématiques (Langmuir et Freundlich) appliqués aux isothermes d'adsorption. Les résultats obtenus ont révélé une corrélation meilleure entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle de Langmuir comparativement au modèle de Freundlich.
- Le traitement des valeurs expérimentales pour les différents modèles cinétiques a montré que l'adsorption est régie par le modèle interne ou intra-particulaire.
- La valeur de la chaleur d'adsorption et son signe (+ 15,722 kJ/mol) obtenus par l'application de l'étude thermodynamique pour notre échantillon (FF) est inférieure a 50 kJ /mol montre que l'adsorption est endothermique et de nature physique.
- Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie libre (ΔG°) pour les différentes températures étudiées confirment la nature spontanée du processus d'adsorption.
- En guise de perspective, la capacité d'adsorption de Cd^{2+} par le phosphate naturel (FF), peut être augmentée en intégrant d'autres paramètres tels que l'activation thermique ou chimique de notre adsorbant.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1]: A. Gursec, C. Dogar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayark, S. Karaca. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(2006) 217-228.

[2]: T. Maesen, *Studies in Surface Science and Catalysis* 168, Elsevier, (1999).

[3]: S. El Asri, A. Laghzizi, T. Coradin, A. Saoiabin, A. Alaoui, R. M'hamedi. Conversion of natural phosphate rock into mesoporous hydroxyapatite for heavy metals removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362 (2010) Pages 33-38.

[4]: F. Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, «Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modeling, *Chem. Eng. Sci.* 58 4709–4717, (2003).

[5]: T.K. Naiya, P. Chowdhury, A.K. Bhattacharya, S.K. Das, «Saw dust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd(II) ions from aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 148 68–79 (2009).

[6]: Julien REUNGOAT, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone », Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2007).

[7] : S. E CHITOUR ; *Chimie des surfaces introduction à la catalyse*, 2^{ème} Edition (1981).

[8] : TERCHI SMAIL, « adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution », mémoire de magister, université Mentouri-Constantine. Département de chimie(2009).

[9] : site internet http://www.inp-toulouse.fr/pdf/00Extrait_adsorption_sechage.pdf.

[10] : L. Marcos, « étude expérimentale et Modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modelés », thèse de Doctorat, école polytechnique de l'Université de Nantes, 2001.

- [11] : I .Martinelli, « Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire, thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon », 1999.
- [12] : KOULOUGHLI SALIM, « Etude expérimentale des mélanges sable bentonite ». Thèse de doctorat, université Mentouri-Constantine. Département de génie civil(2007).
- [13] : A. Talidi, « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de Doctorat, L'université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).
- [14]: C. H, GILES, Anthony P, D'Silva, Ian A, Easton, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherme . 11. Experimental interpretation ». Journal of Colloid and Interface Science, (1974).
- [15]: Mohit R. Sunkersett, Ian. M. Grimsey, Stephen W. Doughty, John C. Osborn, Peter York, Raymond C. Rowe. The changes in surface energetic with relative humidity of carbamazepine and paracetamol as measured by inverse gas chromatography. European journal of Pharmaceutical Sciences, 13(2001) 219-225.
- [16]: Y. KITANO, N. KANAMORI and S. YOSHIOKA, « adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and influence on the transformation of aragonite to calcite ». Geochem. J, 10 : 175-179 (1976).
- [17] : L. SIGG, P. BERHA and W. STUMM, « chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement », 567 (1999).
- [18]: S. Mandjiny, A. Zouboulis and K. A., Matis, « removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. Sorption studies ». Separation Science and Technology, 30 : 2963-2978 (1995).
- [19] : Chems Eddine CHITOUR « Physico-Chimie des surfaces, l'adsorption gaz-solide et liquide-solide », Tome 2, 2^{ème} édition Office des publications Universitaires, 2002.
- [20]: P. Molle, « Filtres plantes de roseaux : limites hydrauliques et rétention du phosphore », Thèse de doctorat, l'université de Montpellier II, (2003).
- [21]: F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing, « Adsorption by powders and porous solids », Academic press, 1999.

- [22]: M. Richou, « étude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR », thèse de doctorat, Université de Provence, 2007.
- [23]: H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Chorma, « Active Carbon ». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, 1991.
- [24]: C. Manole Creangă, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [25] : V. Chatain, « Caractérisation de la mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres constituants inorganiques présent dans les sols issus d'un site minier aurifère », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
- [26] : M. A.SLASLI, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Namur, (2002).
- [27]: AKOU Nacima, « adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la côte de Bejaïa », mémoire de magister, université de A.Mira Bejaïa, département génie chimique (2010).
- [28]: ZIDANI LEILA, « Etude de la dégradation de quatre colorant azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autre procédés d'oxydation avancés (POAs) », mémoire de magister, université de Batna, Département de chimie.
- [29]: J. A, Mead, « A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equation to describe phosphate adsorption properties of soils ». Aust. J. Soil Res. 19 : 333-342 (1981).
- [30]: C. W, Cheung, J.F, Porler, G. McKay, « Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char ». J. Chem. Technol. Biotechnol. 75: 963-970 (2000).
- [31] : EMNA ERRAIS, « réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anionique ». Thèse de doctorat, université de Strasbourg, Département de géologie (2011).
- [32]: Y. S., HO, G., McKay, « A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents ». Trans. Inst. Chem. Eng. 76B : 332-340 (1998).

- [33]: E. L. Cochrane et al, « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media », journal of Hazardous Materials 137, p. 198-206, 2006.
- [34]: F. A. Batzias, D. K. Sdiras, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems », Bioresource Technology 98, p. 1208- 1217, 2007.
- [35]: Y. S. Al – Degs et al, « Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents : equilibrium and kinetic studies », Water Research 40, P. 2645- 2658, 2006.
- [36]: 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 272, p. 89- 104, 2006.
- [37]: Y. Önal, C. Akmil. Baçar, ç. Sarici. Ozdemir, « Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon », journal of Hazardous Materials 146, p. 194-203, 2007.
- [38]: V. Smirnov, « Géologie des minéraux utiles », Edition Mir Moscow, 1988.
- [39]: F. Edeline, « L'épuration physico-chimique, théorie des eaux », Edition CEBEDOC Sprl, Liège, (1998).
- [40] : Emilian Koller ; « aide mémoire en génie chimique, Edition Technip (1984).
- [41] : P. Duverneuil, B. Fenouillet et C. Chaffot, « Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents ». Edition Lavoisier TEC & DOC, Paris, (1997).
- [42] : Boubenna, « pollution de l'eau », Edil Inf Eau, Bulletin de liaison Eau, (Novembre 1993).
- [43] : SAOULI Hamida « Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium», mémoire de magister, université de Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, département chimie de l'environnement.
- [44] : Jhon-Keatcing, « cadmium », secteur minier et ressources naturelles, Canada (1996).
- [45] : M. Bisson, R. Dedirich, « cadmium et ses dérivés », Fiche des données toxicologiques et environnementale et des substances chimiques. INRS, 02-20, (2005).

- [46] : A. Martin-Garin, O. Simon, « FICHE RADIONUCLIEDES –Cadmium 109 et environnement- Service d'étude du comportement des radionucléides dans l'écosystème. (2004).
- [47] : O. Simon, A. Martin-Garin, Fiche radionucléide (Cadmium et environnement). IRSN, 2004.
- [48] : N. Ketntner, O. Krone, R. Alenkamp, F. Ttaruch, « Environmental contaminants in liver and kidney of free-ranging northern goshawks (*Accipiter gentilis*) from region germany ». Arch. Environ. Contam. Toxicol., 45, 128-135, (2003).
- [49] : BOUDRAHEM Farouk, « Adsorption du plomb et du cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétale », Thèse de doctorat, université de A.Mira Bejaïa, département génie chimique (2012).
- [50] : Valiquette L. et T. Kosatsky, « Portrait des enfants montréalais ayant une plombémie élevée, retracés au moyen d'un examen des registres des laboratoires de la communauté », Maladies chroniques au Canada, 16(2) : 74-80. (1995).
- [51] : Jhon-Keatcing, « Cadmium », secteur minier et ressources naturelles, Canada.
- [52] : M. Bisson, R. Dedirich, « Cadmium et ses dérivés », Fiche des données toxicologiques et environnementales et des substances chimiques. INRS, 20-02-2005.
- [53] : Tran YT, Barry DA, Bajracharya K. Cadmium desorption in sand. Environment International ; 28 : 493-502. 2002.
- [54] : Amir Hossein Nobari, Mohammad Halali, « Investigation on the calcinations kinetics of zinc carbonate hydroxide and zinc carbonate concentrate », Chemical Engineering Journal, 121 : 79-84 (2006).
- [55] : A. Pichard, plomb et ses dérivés. INERIS institut national de l'environnement industriel et des risques, 2002.
- [56] : H. Belayouni, « Etude de la matière organique dans la série phosphatés du bassin de Gafsa-Métlaoui », Thèse de Doctorat, l'université Orléans, 259 P, (1990).
- [57] : N. BEZZI, « Gestion de la qualité et valorisation minerais de phosphate de bled el hadba, djebel onk- tebessa », Thèse de Doctorat, l'université de Sétif (2005).

- [58]: A.G.Fischer, D. Jerome, « Geochimistry of minerals Containing Phosphorus, Environmental Phosphorus Handbook » John wiley and Sons, New-York, London, Sydney, Toronto (1973).
- [59] : M. Slansky, « Géologie des phosphates sédimentaires », Mém. Bur. Rech. Géol. Min, 90 P 114, (1980).
- [60] : L.D VISSE, « les faciès phosphatés », Revue de l'IFP, n° spécial, p. 87- 98, 1953.
- [61] : M.Larouci ; Etude de la caractérisation et de la valorisation des phosphates sédimentaire du Djebel Onk / Algérie Thèse de docteur ingénieur, université Orleon 1988.
- [62]: N.Barka, A. Assaabane, A. Nounah, L. Laanab, Y. Ait Ichou, « removal of textile dyes solutions by naturel phosphate as new adsorbent », ScienceDirect, Desalination 235, p. 264-275, 2009.
- [63] : Mouflih et al, ont prouvé la des d'adsorption des phosphates leurs utilisation pour l'élimination des colorants textiles des effluents aqueux.
- [64] : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Phosphate>.
- [65] : HAMDADOU M. (1996) – Caractérisation petro-minéralogique et séquentielle du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie), Thèse de Doct. Es Scienc., ENSG Nancy.
- [66] : Skoog, W.Holler, « chimie analytique ».
- [67] : Benoît PANICAUD, « Contraintes de croissance et cinétiques d'oxydation dans des couches d'oxydes thermiques de Fer et de Nickel ; Etude in-situ par Diffraction des Rayons X et modélisation », thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, département Sciences des Matériaux (2004).
- [68] : J. Rivera-Utrilla and M. A. Ferro-Garcia, Science Technology, 3, p 293, (1986).
- [69] : Richard Giasson, 1999. Spectroscopie infrarouge. CHIM1312 partie 2. pp. 15-17.
- [70] : BOUSBA. S, HASSAINI. L, « Adsorption d'un colorant organique sur les phosphates naturels issus de la région de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) », mémoire de master, université d'A. Mira Bejaïa, département de Génie des procédés (2011).

- [71] : S. G. Derveaux, « Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine », thèse de doctorat. L'université de Lyon (2004).
- [72] : D. AMIROUCHE, « Elimination de la matière organique des eaux de surface par adsorption sur différents matériaux », mémoire de magister, université d'A. Mira Bejaïa, département Hydraulique (2012).
- [73] : Ph. Galez, « Mesures Physiques Annecy, Techniques spectroscopiques d'analyse / Absorption atomique & émission de flamme », MPh2 SE3 ME3, 2011.
- [74]:F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LIE WELLYN, R.DENOYEL et J.ROUQUEROL, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050.
- [75]: S.KORICHI, A.ELIAS, A.MEFTI, « characterization of smectite after acid activation with microwave irradiation », Applied Clay Science 42,432-438, (2009).
- [76]: L.Lain, L.Guo, C.Guo, « adsorption of congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », journal of Hazardous Materials 161, p. 126-131, (2009).
- [77]: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 161, p 753-759, (2009).
- [78]:S.Lowell, J.E.Shields, « powder surface area and porosity », 3^{ème} Edition, Chapman et Hall (1991).
- [79] :Z.Boubreka, A.Khenifi, F.Sekrane, N.Bettahar, Z.Derriche, « adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide », Chemical Engineering journal 136, 295-305, (2008).
- [80] : K.Bellir, M.Bencheikh-Lahocine, A-H.Meniai, N.Ghrbi, Desalination. 185, 111119, (2005).
- [81] : A.Kaya, A.H.Oren, « adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite », J.Hazardous mat, B 125, 183-189, (2005).

[82] : J.L.Westrup, M.B.Fritzen, A.J Souza, G.C.Bedendo, F.Nome, H.D Fiedler, sorption and desorption of Cd (II) at the clay particle – Water interface and its relevance to the distribution of metal ions in naturel système », J.Braz. Chem. Soc. 16 (5), 987-987 (2005).

[83]: M.Hasnain, L.Siewlang, F.A.H.Asaari, A.Hamidi, « Low cost REmoval of disperse dyes on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide », Chemical Engineering Journal 136,295-305, (2008).

[84]: A.Khenifi ; Z. Boubrka , F. Sekrane, « Adsorption study of an industrial dye by an oranic clay », Adsorption 13,194-158, (2007).

[85] : N, BARKA, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Thèse de Doctorat, Université IBN ZOHR, Juillet (2008).

Résumé :

Les effluents issus de différentes industries telles que : l'industrie de fabrication des batteries nickel-cadmium et de l'industrie de l'alliage cuivre-cadmium) Présentent souvent des métaux lourds polluants dangereuxetc. Pour cela ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées pour trouver des traitements de l'eau à bas coûts alternatifs.

L'élimination de tels polluants par adsorption sur charbon actif est un processus efficace mais onéreux et qui produit une boue constituant elle-même une menace environnementale. Les rejets de phosphate pourraient être des matériaux adsorbants alternatifs, à la fois économiques et moins polluants.

L'objectif de notre étude est d'éliminer le Cadmium par l'adsorption sur les rejets des phosphates naturels à savoir la fraction fine, de la région de Djebel-Onk (Tébessa-Algérie).

L'optimisation de quelques paramètres influence la capacité d'adsorption de Cd^{2+} sur le phosphate naturel a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal en ions Cd^{2+} (98.825%) sont : Temps d'équilibre 120 min, Concentration initiale en Cd^{2+} 40mg/L, Concentration de la suspension en phosphate 6 g/L et Température du milieu réactionnel 40°C.

La modélisation de la cinétique d'adsorption du cadmium sur l'adsorbant est parfaitement décrit par un modèle de second ordre avec une contribution importante de la diffusion intra-particulaire.

L'augmentation de la quantité de Cd^{2+} adsorbée est proportionnelle à la température ce qui indique que l'adsorption est de nature endothermique.

L'étude thermodynamique a montré que : l'adsorption est de nature physique ($\Delta H^\circ < 50 \text{ kJ/mol}$), les valeurs négatives de l'enthalpie libre confirment la nature spontanée du processus d'adsorption.

Mots clés : Adsorption, polluant, environnement, cadmium, phosphate naturel.