

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 :

Melle OUCHIHA Ouassila

Melle OULEBSIR Fatima

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

Spécialité : Analyse

**ELIMINATION DU CUIVRE PAR ADSORPTION
SUR LE PHOSPHATE NATUREL ALGERIEN**

Soutenu le : 23- 06- 2013

Devant le jury composé de :

Mme L.AIT BRAHAM	Maître de Conférences A (U.A.M.B)	Présidente
Mr M.BOUROUINA	Maître de Conférences A (U.A.M.B)	Examineur
Mme Z. AIT ABDELOUAHAB	Magister	Examinatrice
Mme Z.BENKHODJA née GRABA	Maître Assistante A (U.A.M.B)	Encadreur

2012-2013

Remerciements

Nous tenons à remercier Dieu de nous avoir donné la force, le courage et la patience pour mener à terme ce travail.

Nos sincères remerciements vont à notre chère promotrice Madame Zahra BENKHODJA de nous avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. Nous avons particulièrement apprécié le soutien qu'elle a pu nous apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'elle a mis à notre disposition, pour ses remarques et critiques, ses conseils et sa disponibilité pour la réalisation de ce mémoire.

Nous exprimons toute notre gratitude aux membres de jury qui ont accepté d'évaluer notre travail.

Nos reconnaissances vont à Melle BOUGARA Nassima (Etudiante en Doctorat) pour ses orientations et conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et à tous les enseignants de la faculté des Sciences Exactes.

Nos remerciements les plus vifs, vont tout particulièrement à nos parents qui ont joué un très grand rôle dans notre vie, ils nous ont donné un environnement idéal durant toute notre enfance et ils nous ont enseigné l'humilité et l'honnêteté avec lesquelles on a essayé d'aborder notre travail scientifique. Leur soutien moral et matériel nous a été indispensable tout au long de ces années. Ce travail représente le témoignage de toute notre reconnaissance et notre estime à leurs égards.

Nos remerciements vont aussi à tous(tes) nos ami(e)s, à l'équipe du laboratoire de Chimie des Sciences Exactes, surtout Mr SAADI, qui nous ont encouragées durant le stage pratique.

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

À vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, vous avez fait plus que votre devoir, je voudrai que vous sachiez que je vous aime, et que je rends louange à Dieu de m'avoir donné ce privilège d'être votre fille ;

A mes chères sœurs Djidji et Naima, je vous adore ;

A mon petit frère Tayeb, je te souhaite toute la réussite ;

A mon frère Salim, sa femme Assia et à toute sa famille ;

A mon fiancé Farouk, qui m'a toujours encouragé et souhaité la réussite et à toute sa famille ;

A mes cousins, cousines et tantes ;

A ma sœur, amie, et binôme Fatima, ainsi qu'à toute sa famille.

A mes copines de chambre (B203).

A mes chères amies, avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables : Lydia, Nawel, Souad, Tyty, Wafa, Zina, Zuina,...qu'elles soient assurées de ma profonde amitié et ma profonde sympathie.

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

Ouassila

Dédicace

Je dédie ce travail à mes très chers parents, Sources inépuisables d'amour, d'affection et de sacrifices. En témoignage de ma reconnaissance pour leur inéluctable patience, leur sacrifice et leur soutien. Toutes les dédicaces du monde ne sauraient exprimer mon profond amour et ma vive gratitude. Je prie Dieu de vous garder en bonne santé pour une longue vie et de m'aider à être toujours votre fierté ;

A mes chers frères (Dada Boubkeur, Azdin, Chafaa, Abederzak et sœurs (Zineb , Fadila) ;

A ma chère sœur Akila, son mari Djamal, sa fille thafath et sa famille ;

A mon adorable frère Dai, sa femme Kahina, sa fille Alyxia et sa famille ;

A ma petite sœur Lina-Baya, que j'adore ;

A mes grandes mères.

A mes cousins, cousines et tantes ;

A ma sœur, amie, et binôme Ouassila, ainsi qu'à toute sa famille ;

A mes chers (es) amis (es), avec lesquels qui j'ai partagé des moments inoubliables : Seghira, Sabrina, Karima, Habiba, Damia, Ghania, Moma, Mona, Lili, Sofiane et Adel, qu'ils soient assurés de ma profonde amitié et ma profonde sympathie ;

A mes camarades de « Master » ;

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

Fatima

Listes des figures

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	3
Figure I.2 : Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D)	6
Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	10
Figure I.4 : Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	10
Figure I.5 : Classification des boucles d'hystérésis	13
Figure I.6 : Variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de $t^{1/2}$	18

Chapitre II : Généralités sur le cuivre

Figure II.1: Structure cristalline du cuivre	22
Figure II.2: Diagramme tension-pH du cuivre.....	24

Chapitre III : Généralités sur les phosphates

Figure III.1 : Répartition des gisements potentiels de phosphate dans le monde.....	34
Figure III.2 : Situation géologique des gisements de phosphate de la région de Djebel Onk	37

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre I : Matériels et méthodes

Figure I.1 : Schéma de diffraction d'un faisceau des rayons X par les plans cristallins.....	42
Figure I.2 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).....	43
Figure I.3 : Configuration du goniomètre en mode θ - θ	43
Figure I.4 : Montage optique d'un appareil à Transformée de Fourier.....	45
Figure I.5: Spectrophotomètre à absorption atomique.....	48

Figure I.6 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisé au niveau du laboratoire de LTMGP de Bejaia	50
Figure I.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.	52
Figure I.8 : Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée à pH à 6, ($\lambda_{\max}=325\text{nm}$).	53

Chapitre II : Résultats et discussion

Figure II.1 : Diffractogramme des rayons X.....	54
Figure II.2 : Spectre IR de l'adsorbant.....	55
Figure II.3 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.....	57
Figure II.4 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35K.	58
Figure II.5 : Diagramme de t-plot.	60
Figure II.6 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.	62
Figure II.7: Evolution de la quantité en Cu^{2+} adsorbé en fonction du temps de contact (pH=6 ; m=0.2g ; $\omega=300\text{tr/min}$; T=20°C).....	63
Figure II.8 : Taux d'élimination des d'ions Cu^{2+} en fonction de la concentration de la suspension de phosphate(R (g/L) (pH=6 ; $\omega=300\text{tr/min}$; T=20°C ; t=180 min ; $C_i=40\text{mg/L}$)	64
Figure II.9 : Influence de température sur l'adsorption des ions Cu^{2+} (pH = 6 ; m=0.8 g ; $\omega=300\text{tr/min}$; t=180min ; $C_i=40 \text{ mg/L}$).....	65
Figure II.10 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (pH=6 ; m=0,8g ; $\omega=300\text{tr/min}$; t=300min ; t=180 min ; $C_i = 40\text{mg/L}$).	66
Figure II.11 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir (pH = 6, m = 0,2 g, T = 20°C, $\omega= 300\text{tr/min}$).	68
Figure II.12 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (pH=6 ; m=0.2g ; $\omega=300\text{tr/min}$; T=20°C ;).....	69
Figure II.13 : Représentation graphique selon le modèle de premier ordre (pH = 6 ; m=0.2g ; $\omega=300\text{tr/min}$; T=20°C).....	70

Figure II.14 : Représentation graphique selon le modèle de second ordre (pH =6 ; m=0.2g ; ω =300tr/min ; T=20°C).....	71
Figure II.15 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour différentes concentration initiales (pH=6 ; m=0,2g ; ω =300 tr/min ; T=20°C).	73
La figure II.16 : Isotherme d'adsorption de Cu ²⁺ (pH=6 ; m=0,2g ; ω = 300 tr/min ; T=20°C ; t=180).	74

Liste des tableaux

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique 5

Chapitre II : Généralités sur le cuivre

Tableau II.1: Quelques propriétés physiques et chimiques du cuivre 23

Tableau II.2 : Caractéristiques de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées 27

Chapitre III : Généralités sur les phosphates

Tableau III.1: Ressources et production de phosphates dans les principaux pays du monde 33

PARTIE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Chapitre I : Matériels et méthodes

Tableau I.1: Rendements massiques des différentes fractions de phosphate..... 41

Tableau I.2 : Caractéristiques physiques et chimiques de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 48

Chapitre II: Résultats et discussion

Tableau II.1 : Composition minéralogique54

Tableau II.2 : Position et identification des bandes observées par IR56

Tableau II.3 : Résultats du modèle BET..... 59

Tableau II.4 : Volume poreux total et surface spécifique de l'adsorbant. 59

Tableau II.5 : Valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura. 61

Tableau II.6: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.....	67
Tableau II.7 : Valeurs des constantes de Langmuir.....	68
Tableau II.8 : Valeurs des constantes de Freundlich.	69
Tableau II.9 : Constante de vitesse K_1 et quantité de Cu^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e).	71
Tableau II.10 : Constante de vitesse K_2 et quantité de Cu^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e).	72
Tableau II.11 : Valeurs des constantes de diffusion intra-particulaire.	73

LISTE DES SYMBOLES ET DES SIGLES

Caractères Grecs

α		Pente de la droite transformée BET.
β		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
ΔG	J/mol	Variation de l'enthalpie libre.
ΔG^0	J/mol	Variation de l'enthalpie libre standard.
ΔH	J/mol	Variation d'enthalpie.
ΔH^0	J/mol	Variation d'enthalpie standard.
ΔS	J/mol.K	Variation d'entropie.
ΔS^0	J/mol.K	Variation d'entropie standard.
θ		Angle d'incidence des Rayons X.
λ	Å	Longueur d'onde des rayons X.
λ_{\max}	Å	Longueur d'onde maximale.
σ	Å ²	Surface occupée par une molécule de vapeur.
ω	tr/min	Vitesse d'agitation.

Caractères Latins

a	cm ³ /g.Å	Pente du diagramme t-plot
A		Absorbance.
C		Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié.
C	(μs/cm)	Conductance.
C_e	mg/l	Concentration du l'adsorbat dans le surnageant à l'équilibre.
C_0	mg/l	Concentration initiale du l'adsorbat.
C_t	mg/l	Concentration du l'adsorbat dans le surnageant à l'instant t.
d	Å	Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter- réticulaire hkl).
E_1	kJ	Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

E_L	kJ/kg	Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée
% élim		Taux d'élimination.
I_0		Intensité du faisceau de référence.
I		Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.
K_a		Constante de vitesse d'adsorption.
K_d		Constante de vitesse de désorption.
K_d	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
K_F	$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	Coefficient de Freundlich.
K_f	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Coefficient de diffusion externe.
K_L	L / mg	Constante de Langmuir caractéristique.
K_1	min^{-1}	Constante de vitesse de premier ordre.
K_2	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	Constante de vitesse du second ordre.
m	g	Masse de solide.
N	mol	Nombre d'Avogadro.
$1/n$		Paramètre de Freundlich.
P	atm	Pression.
P^0	atm	Pression de vapeur saturante
P/P^0		Pression relative.
q_e	mg/g	Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.
q_m	mg/g	Capacité maximale d'adsorption.
q_t	mg/g	Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.
R	J/mol.K	Constante des gaz parfaits.
R_L		Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation
R^2		Coefficient de corrélation.
S_{BET}	m^2 / g	Surface spécifique calculée par la méthode BET.
S_{mic}	m^2 / g	Surface microporeuse.

S_{ext}	m^2/g	Surface spécifique externe.
t	min	Temps de contact.
T	$^{\circ}\text{C}$ ou K	Température.
V	ml	Volume de la solution.
V_{ads}	cm^3/g	Volume adsorbé.
V_{M}	l/mol	Volume molaire.
V_{mic}	cm^3/g	Volume des micropores.
V_{p}	cm^3/g	Volume poreux.

Sigles

DRX	Diffraction des Rayons X.
BET	Brunauer, Emmett et Teller.
FF	Fraction fine.
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry).

Liste des figures**Liste des tableaux****Liste des symboles et des signes****Introduction générale..... 1****Partie I : Etude Bibliographique****Chapitre I : Généralités sur l'adsorption**

I.1 Introduction	3
I.2 Définition de l'adsorption.....	3
I.3 Les types d'adsorption.....	4
I.3.1 Adsorption physique ou physisorption.....	4
I.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption	4
I.4 Description du mécanisme d'adsorption	5
I.5 Classification de la porosité.....	6
I.6 La surface spécifique d'un adsorbant	7
I.7 Typologie des surfaces des adsorbants.....	7
I.8 Les principaux facteurs influant sur l'adsorption.....	7
I.8.1 La nature de l'adsorbant	7
I.8.2 La nature de l'adsorbat	7
I.8.3 Les conditions opératoires	8
I.9 Les isothermes d'adsorption	8
I.10 Classification des isothermes d'adsorption	9
I.10.1 Classification selon Gilles et al	9
I.10.1.1 L'isotherme convexe de type S	9
I.10.1.2 L'isotherme concave de types L (Langmuir)	9
I.10.1.3 L'isotherme de type H (high affinity)	9
I.10.1.4 L'isotherme de type C (linéaire).....	9
I.10.2 Classification selon l'I.U. P.A.C	10
I.10.2.1 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I	11
I.10.2.2 Isotherme d'équilibre d'adsorption de types II et III	11
I.10.2.3 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV	11

I.10.2.4 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V	11
I.10.2.5 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type VI	11
I.11 Isotherme de désorption.....	12
I.12 Modèles d'adsorption	13
I.12.1 Modèle de Langmuir	13
I.12.2 Modèle de Freundlich.....	15
I.12. 3 Autres modèles	15
I.13 Cinétique d'adsorption	16
I.13.1 Modèles basés sur la réaction	16
I.13.1.1 Cinétique de premier ordre	16
I.13.1.2 Cinétique de second ordre	17
I.13.2 Modèles basés sur la diffusion	17
I.13.2.1 Modèle de diffusion externe.....	17
I.13.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	18
I.14 Étude thermodynamique.....	19
I.15 Les applications de l'adsorption.....	20

Chapitre II : Généralités sur le cuivre

II.1 Introduction	21
II.2 Principales sources de pollution métallique.....	21
II.3 Le cuivre.....	22
II.3.1 Définition	22
II.3.2 Propriétés physiques et chimiques	23
II.3.3 État naturel	24
II.3.4 Utilisations	25
II.3.5 Effet sur la santé.....	25
II.3.6 Impact sur l'environnement	26
II.4 Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents	26

Chapitre III : Généralités sur les phosphates

III.1 Historique des phosphates.....	28
III.2 Minéralogie des phosphates	28
III.2.1 Les apatites.....	29
III.2.2 Les minéraux de la gangue	30
III.3 Morphologie des phosphates.....	30
III.4 Chimie des phosphates.....	31
III.5 Domaines d'utilisation	32
III.6 Les phosphates dans le monde.....	33
III.7 Les phosphates en Algérie	34
III.8 Présentation des phosphates de Djebel Onk	35
III.8.1 Aperçu historique.....	35
III.8.2 Situation géographique	35
III.8.3 Les différents gisements de phosphate de Djebel Onk.....	36
III.8.4 Caractéristiques minéralogiques et chimiques des minerais de Djebel –Onk	38

Partie II : Etude E expérimentale

Chapitre I : Matériels et méthodes

I.1 Introduction	39
I.2 Matériels et produits chimiques.....	39
I.2.1 Matériels utilisés.....	39
I.2.2 Produits chimiques	40
I.3 Préparation et caractérisation physico-chimique de l'adsorbant.....	40
I.3.1 Préparation des différentes fractions granulométriques	40
I.3.2 Méthodes de caractérisation	41
I.3.2.1 Diffraction aux rayons X	41
I.3.2.1.1 Principe	42
I.3.2.1.2 Dispositif expérimental.....	43
I.3.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	44

I.3.2.2.1 Principe	44
I.3.2.3 Mesures texturales (Méthode BET).....	46
I.3.2.3.1 Technique expérimentale.....	47
I.4 Adsorbant	48
I.4.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique	48
I.4.1.1 Principe de fonctionnement	49
I.4.1.2 Avantages de la méthode	50
I.5 Application des phosphates naturels dans l'adsorption des ions Cu^{2+}	50
I.5.1 Paramètres étudiés	51
I.5.2 Préparation des solutions	51
I.5.3 Protocole expérimental	51
I.5.4 méthode de dosage.....	52
I.5.4.1 préparation des solutions étalons	52
I.5.4.2 Calcul de la quantité adsorbée à l'instant (t)	53
I.5.4.3 Détermination du taux de cuivre éliminé (%élim)	53

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1 Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant	54
II.1.1 Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X	54
II.1.2 Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	55
II.1.3 Mesures texturales (B.E.T).....	56
II.1.3.1 Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35K.....	57
II.1.3.2 Détermination de la surface spécifique	58
II.1.3.3 Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique.....	59
II.1.3.4 Etude de la porosité	59
II.2 Résultats et discussions des tests d'adsorption	62
I.2.1 Influence du temps de contact et de la concentration initiale en Cu^{2+}	63
I.2.2 Influence de la concentration en phosphate (R (g/L)) sur le taux d'élimination de Cu^{2+}	64
II.2.3 Influence de la température	65
II.2.3.1 Etude thermodynamique	66

II.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	67
II.2.4.1 Modèle de Langmuir	67
II.2.4.2 Modèle de Freundlich.....	69
II.2.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption	70
II.2.5.1 Modèle cinétique de premier ordre	70
II.2.5.2 Modèle cinétique de second ordre.....	71
II.2.5.3 Modèle de diffusion interne (intra-particulaire).....	72
II.2.6 Isotherme d'adsorption.....	74
II.2.6.1 Type d'isotherme d'adsorption	74
Conclusion générale	75
Références bibliographiques	

Introduction générale

A l'heure actuelle, l'être humain consomme des quantités importantes d'eaux douces pour ses usages domestiques et industriels, ce qui entraîne sa contamination par divers éléments toxiques ou indésirables (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel sans subir aucun traitement. Le rejet de l'eau usée dans l'environnement est à abolir du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et les effets sur la santé humaine. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

La recherche des matrices hôtes solides qui peuvent piéger les polluants (molécules organiques, métaux lourds et pesticides...) s'avère nécessaire, voir indispensable, afin de minimiser l'impact nocif de ces derniers sur l'environnement.

Les charbons actifs, historiquement parlant sont massivement utilisés pour leurs propriétés sorptives très performantes aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle. Néanmoins ce matériau constitue une source potentielle d'émission de gaz à effet de serre. Ceci a conduit de nombreux laboratoires de différents horizons à s'intéresser à la recherche de nouveaux solides adsorbants à base de matériaux naturels plus respectueux de l'environnement tels que les argiles [2], la zéolite [3], les grignons d'olive [4], le son de blé [5], la sciure de bois [6], les phosphates [7-9].

L'industrie des phosphates absorbe environ 80% de la consommation de ce matériau dans la fabrication des engrais et de l'acide phosphorique. Toutefois son utilisation dans le domaine de la physico-chimie des surfaces devrait constituer une nouvelle approche dans la valorisation de ce type de matériau [7].

Dans ce cadre, nous avons proposés de lancer des essais d'adsorption du cuivre par des phosphates naturels algériens de la région de Djebel-Onk (Tébessa) de granulométrie inférieure à 100µm. Les objectifs que nous avons fixés sont d'une part, valoriser ce matériau en lui conférant des propriétés d'adsorption de façon à enrichir son domaine d'application et d'autre part contribuer par l'élimination des ions Cu^{2+} à la protection de l'environnement.

Nous nous sommes donc intéressées à l'influence de différents paramètres sur la quantité de cuivre absorbé :

- Concentration et température de la solution de cuivre.
- Masse de phosphate.

Ce travail comporte deux parties :

Partie théorique : 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 le cuivre.
- Nous donnons dans le troisième chapitre la minéralogie, la chimie et l'utilisation des phosphates ainsi qu'un aperçu sur les phosphates naturels algériens (le phosphate de Djebel-Onk).

Partie expérimentale : Elle comporte deux chapitres :

- Dans le premier sont présentés les matériels et méthodes de caractérisation, on y décrit l'appareillage et produits utilisés, les méthodes de caractérisation de l'adsorbant et les protocoles expérimentaux utilisés.
- Dans le chapitre II, on y présente les résultats obtenus et leur discussion qui concernent :
 - La caractérisation des phosphates naturels de Djebel-Onk (fraction fine) :
 - ✓ La diffraction aux rayons X (DRX) ;
 - ✓ La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
 - L'adsorption du cuivre par des phosphates de la fraction fine.

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

I.1 Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881 [10], pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse de l'adsorbant [11].

Dans le domaine du traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous (métaux lourds, composés organiques,...).

Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint. L'eau est alors considérée comme une solution diluée pour laquelle se produira une adsorption préférentielle d'un soluté par rapport aux autres solutés du mélange.

Les phénomènes d'adsorption par les solides présentent un caractère universel et sont dus à des forces d'interaction essentiellement physiques [12].

I.2 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface se traduisant par l'interaction de molécules ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface solide (l'adsorbant) [13]. L'adsorption peut se produire sur la matière organique (charbon actif), les argiles, les carbonates, les oxydes et les hydroxydes de fer, la silice et les phosphates. Nous donnons sur la figure I.1, un schéma simplifié du phénomène d'adsorption.

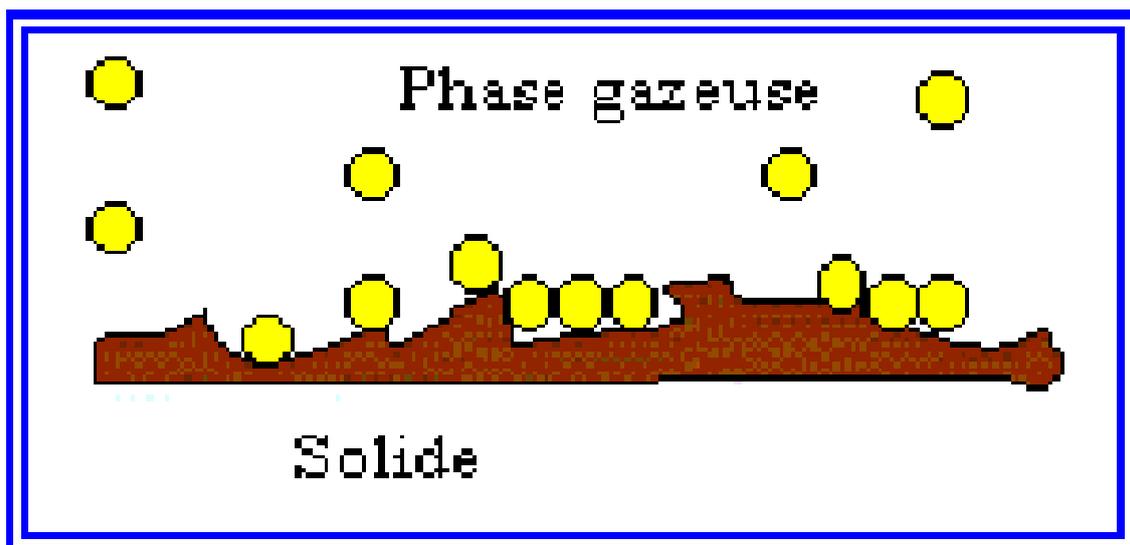


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [12].

Le phénomène de l'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les plus importants sont :

- Le régime statique (Bath equilibration) : qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant l'adsorbat jusqu'à l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.
- Le régime dynamique (Flow equilibration) : dans ce cas, on mesure après passage de la solution d'adsorbat à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant [14].

I.3 Les types d'adsorption

Selon la nature des forces d'interaction adsorbant-adsorbat, l'adsorption est subdivisée en deux types, physique ou chimique [15].

I.3.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont de type Van der Waals (liaisons de faible énergie, inférieure à 50 kJ/mol) [15,16].

La physisorption est favorisée à basse température et se produit sans modification de la structure moléculaire de l'adsorbat. Elle est réversible, les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées. La physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement structurel de la surface de l'adsorbant [17].

I.3.2 Adsorption chimique ou chimisorption [15]

La chimisorption résulte de la formation de liaison par mise en commun ou le transfert d'électrons entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

Les énergies mises en jeu sont importantes, supérieures à 50 kJ/mol. Ce processus est généralement irréversible, on ne peut pas récupérer la substance adsorbée sous sa forme initiale suite à une désorption.

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

Tableau I.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

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

I.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, qui sont [18,19]:

- Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
- Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration. C'est en général l'étape la plus lente et donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;

- Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est pas limitante.

I.5 Classification de la porosité

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée ou International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C) est fondée sur leur taille et selon cette classification il existe trois catégories de pores [20] :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

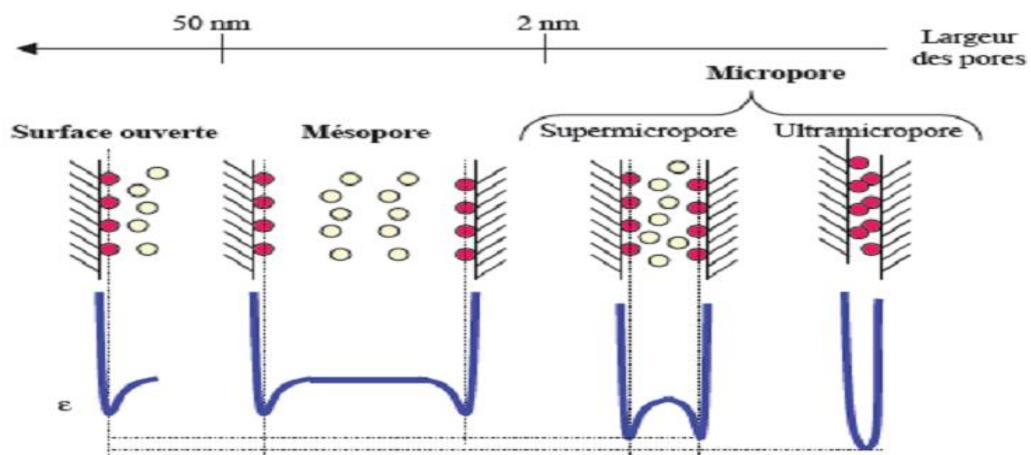


Figure I.2 : Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D) [21].

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre W_0 par unité de masse).

De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores (1 à 100 nm), 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.6 La surface spécifique d'un adsorbant

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [23].

I.7 Typologie des surfaces des adsorbants

La surface d'un adsorbant peut se diviser en deux catégories : la surface externe (S_e) et la surface des micropores. L'aire spécifique de la surface des micropores S_{mi} (m^2/g) peut atteindre quelques milliers de mètres carrés par gramme [24,25].

Pour un modèle de pores en forme de fente, cette aire spécifique est reliée au volume des micropores W_0 (cm^3/g) et à la largeur moyenne des micropores L_0 (nm) par la relation suivante [20] :

$$S_{mi} = 2000 \cdot W_0 / L_0 \quad (1)$$

I.8 Les principaux facteurs influant sur l'adsorption

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

I.8.1 La nature de l'adsorbant [26]

Définie par les caractéristiques principales suivantes.

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

I.8.2 La nature de l'adsorbat [27]:

- Sa masse moléculaire;
- Sa polarité;
- Sa solubilité;

- La taille des molécules;
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

I.8.3 Les conditions opératoires [28] :

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

I.9 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la quantité adsorbée à l'équilibre d'un composé gazeux ou liquide sur un solide à pression et à température constante [29]:

$$q_e = F(C_e) \quad (2)$$

Où:

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

C_e : La concentration de soluté à l'équilibre (mg /L).

L'étude des isothermes d'adsorption nous permet d'avoir des informations sur le mécanisme d'adsorption dont les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes [30] :

- La vitesse d'adsorption.
- L'existence des paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.
- L'influence de la température.
- La nature des interactions adsorbant-adsorbât.

I.10 Classification des isothermes d'adsorption

Les classifications des isothermes les plus connues sont :

I.10.1 Classification selon Gilles et al

En 1974, Giles et al [31], ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales (appelées S, L, H, C) ont été répertoriées.

I.10.1.1L'isotherme convexe de type S : Elle est obtenue lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement [32].

I.10.1.2L'isotherme concave de types L (Langmuir) : Elle est caractérisée par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles [33].

I.10.1.3L'isotherme de type H (high affinity) : Elle est obtenue lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas à zéro mais à une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Elle est rencontrée lorsqu'il y a une chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ions [34].

I.10.1.4L'isotherme de type C (linéaire) : Dans ce cas, la répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a une compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant.

Dans chaque classe on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches [31,35]. Les isothermes selon Giles et al, sont représentées sur la figure(I.3).

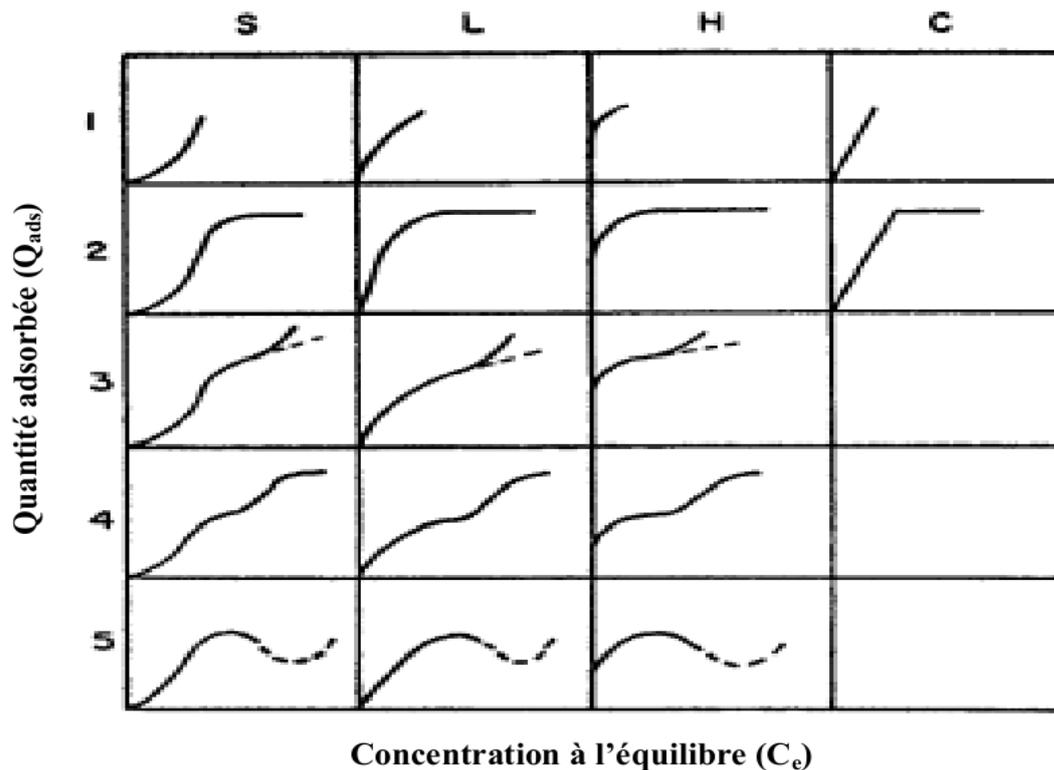


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [31].

I.10.2 Classification selon l'I.U. P.A.C [20]

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les isothermes d'adsorption, désorption peuvent être regroupées suivant six classes (figure I.4) dans le cas de l'adsorption en phase gazeuse. Ce type d'isothermes se rencontre aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.

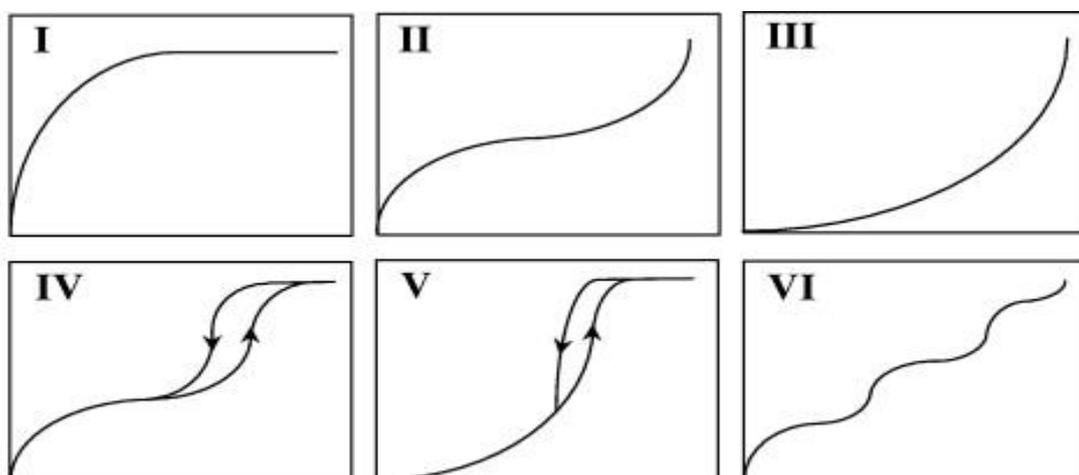


Figure I.4 : Les isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [22].

I.10.2.1 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé.

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir, dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

I.10.2.2 Isotherme d'équilibre d'adsorption de types II et III

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouches jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules d'adsorbat et le solide.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

I.10.2.3 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide.

Quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont plus fortes que celles entre molécules d'adsorbat, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

I.10.2.4 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbants microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules d'adsorbat qu'entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant.

I.10.2.5 Isotherme d'équilibre d'adsorption de type VI

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

I.11. Isotherme de désorption

Les volumes de gaz désorbé à chaque pression d'équilibre suite à la chute progressive de la pression permettent de construire l'isotherme de désorption.

Souvent l'isotherme de désorption ne coïncide pas avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis. La quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur p/p_0 donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiques sont représentés sur la figure I.5. En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé [36].

Quatre boucles d'hystérésis typiques classées par I.U.P.A.C (Figure I.5) sont décrites par J.B. Condon [37] :

- **Boucle de type H1** : les deux branches (adsorption et désorption) de l'hystérésis sont quasiment parallèles et verticales. C'est le cas des adsorbants qui présentent une distribution étroite de pores de taille uniforme et sans présence de canaux d'interconnexion.
- **Boucle de type H2** : elle est caractérisée par une branche d'adsorption inclinée et une branche de désorption quasi verticale. Elle est obtenue avec des solides dont la structure des pores est plus hétérogène puisqu'ils renferment des pores ayant des sections étroites et larges, en plus de l'existence éventuelle de canaux d'interconnexion.
- **Boucle de type H3** : les deux branches (adsorption et désorption) sont inclinées. Elle est rencontrée dans les isothermes de type II, avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- **Boucle de type H4** : elle est rencontrée avec des solides ayant des pores en fente. La distribution de taille de ces pores se situe principalement dans le domaine microporeux. Ce type est généralement rencontré dans les isothermes de type I.

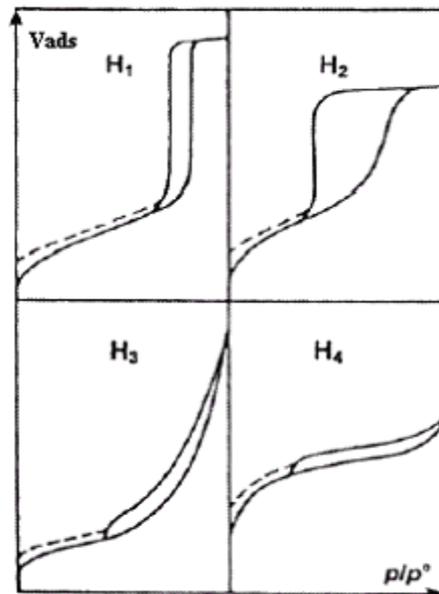


Figure I.5. Classification des boucles d'hystérésis [37].

L'absence d'hystérésis indique que le solide ne contient que des micropores, ou que les pores du solide sont tubulaires et fermés à une extrémité [38].

I.12 Modèles d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés, ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas [39].

I.12.1 Modèle de Langmuir [40]

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

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant sur une couche monomoléculaire.

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence, d'espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

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

Avec :

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

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

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

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

K_L : Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg) qui représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption (K_a) et de désorption (K_d) ($K_L = K_a/K_d$) ;

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

Dans le cas d'une faible adsorption (faible quantité de soluté adsorbé) ;

$K_L \cdot C_e \ll 1$, dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (4)$$

Dans le cas d'une forte concentration (forte quantité de soluté adsorbé), $K_L \cdot C_e$ tend vers 0 ou $K_L \cdot C_e \gg 1$; la surface du solide est complètement saturée et l'équation de Langmuir est réduite à :

$$q_e = q_m \quad (5)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L [41] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (6)$$

En multipliant (6) par C_e , on aura l'équation (7) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (7)$$

I.12.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption de soluté sur des surfaces énergiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale) et en solutions diluées ; elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentales sont acquises.

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

L'expression mathématique associée au modèle de Freundlich est donnée par l'équation (8) :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation (9) [42] :

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

Avec :

K_F : Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$), qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente ;

$1/n$: Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

La valeur de $1/n$ donne la forme de l'isotherme d'adsorption [43,44] :

- $1/n = 1$: 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.

I.12. 3Autres modèles

Il existe d'autres modèles d'adsorption telle que le modèle de Temkin, Dubinin et Radushkevich... Mais la plus part de ces modèles sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate [45].

I.13 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permettent de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques [46].

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption [47].

Les modèles basés sur la réaction et ceux basés sur la diffusion.

I.13.1 Modèles basés sur la réaction

I.13.1.1 Cinétique de premier ordre

Ce modèle été proposé par Lagergren, il est exprimé par la formule suivante [48]:

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

Avec :

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

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant t en (mg.g^{-1}), elles sont déterminées à partir des deux équations (11) et (12) :

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

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (12)$$

Où :

V : Volume de la solution (L);

m : Masse de l'adsorbant (g);

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

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

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

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

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (13)$$

En portant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de (t) , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente obtenue permet de calculer q_e théorique et la constante de vitesse de premier ordre K_1 .

I.13.1.2 Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre [49].

Ce modèle attribué à Ho et McKay s'exprime comme suit [50] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

Où :

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

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

En représentant $\left(\frac{t}{q_t} \right)$ en fonction de (t) , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer q_e et la constante de vitesse de second ordre K_2 .

I.13.2 Modèles basés sur la diffusion

I.13.2.1 Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être représentés par l'équation suivante [51] :

$$\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (16)$$

Avec :

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

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

K_f est déterminé en traçant $\left(\ln \left(\frac{C_t}{C_0} \right) \right)$ en fonction de (t) .

I.13.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Ce modèle est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [52]. Il s'exprime comme suit :

$$q_t = K_D \sqrt{t} + C \quad (17)$$

Où :

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

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

La première portion de droite est attribuée à la diffusion de l'adsorbant 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).

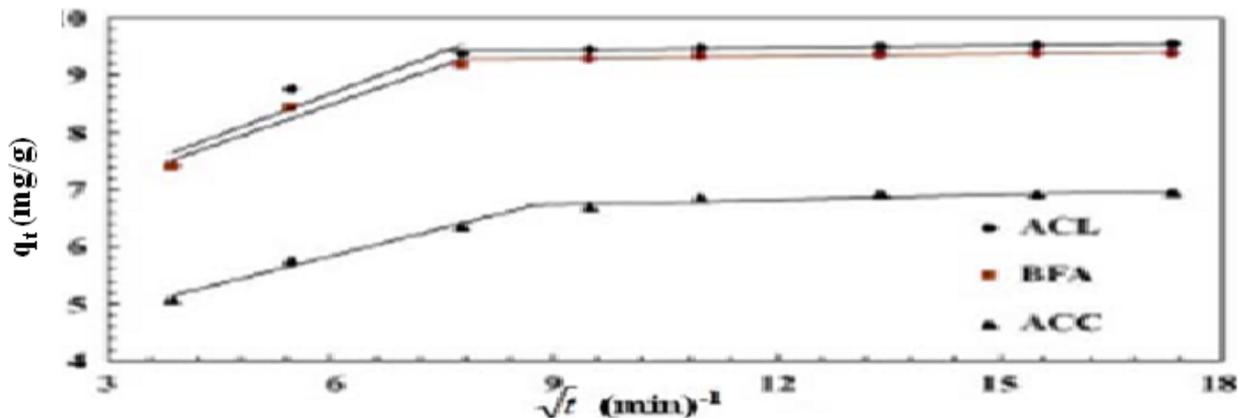


Figure I.6 : Variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de $t^{1/2}$
($\text{pH}_0 = 6.5$; $T = 30^\circ \text{C}$; $C_0 = 100 \text{ mg/L}$).

[suspension] pour ACL et BFA = 10 g/L ; [suspension] pour ACC = 12 g/L [53].

Avec :

ACL : charbon actif de laboratoire ;

ACC : charbon actif commercial ;

BFA : charbon préparé à partir du bagasse.

I.14 Étude thermodynamique

Le but de cette étude est le calcul des paramètres thermodynamiques telles que les variations de l'enthalpie, l'entropie et 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).

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 [46] :

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

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

La variation de l'enthalpie libre ΔG d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est donnée par la relation (20) :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (20)$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie ;

ΔS : Variation de l'entropie.

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (21)$$

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

$$\Delta G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln k_d \quad (22)$$

D'autre part :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (23)$$

Par conséquent :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (24)$$

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

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 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 [54]. La valeur de (ΔG°) nous renseigne sur la spontanéité ou non du processus d'adsorption.

I.15 Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Le phénomène d'adsorption des substances régissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution. Les adsorbants solides sont aussi largement utilisés pour purifier les gaz ou les solutions de leurs impuretés.

De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers.

Parfois le processus d'adsorption est utilisé pour extraire un produit précieux qui se trouve à l'état d'impureté dans un gaz ou une solution; par exemple lorsqu'il s'agit de récupérer un solvant volatil (benzène, acétone,...), on fait passer l'air à travers une couche de charbon actif ou de silicagel qui l'adsorbe. Le solvant se dégage à l'état pur lorsqu'on chauffe l'adsorbant ou quand on le fait traverser par un jet de vapeur d'eau.

De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III (AuCl_3) par adsorption sur une alumine, silice,...

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration.

Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface [12,55].

II.1 Introduction

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée. Ce sont des polluants qui ont un fort impact toxicologique [56].

Ils peuvent être définis comme [57]:

Tout métal ayant une densité supérieure à 5, ayant un numéro atomique élevé (en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$)) et pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [58-60].

Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont un impact sur la faune, la flore et sur l'homme [57].

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. La plupart des métaux lourds considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie, à l'état de traces.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils ne sont pas biodégradables ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [61].

II.2 Principales sources de pollution métallique

Les activités responsables de l'émission de cuivre, zinc, cadmium et plomb dans l'environnement sont nombreuses et de manière non exhaustive, on retiendra :

- L'activité liée aux pratiques agricoles et plus particulièrement l'emploi de substances non exemptes de métaux dans le but de fertiliser les sols agricoles ou d'améliorer la production, c'est le cas des boues issues des stations d'épuration et épandues dans les cultures, des engrais phosphatés [62].
- L'industrie métallurgique, qui engendre une pollution à la fois directe (rejet de déchets ou d'effluents) ou indirecte (transport de substances polluantes par voie aérienne et retombées atmosphériques), les exploitations et les extractions minières.

- Les activités urbaines liées au développement des villes et des réseaux routiers [63].

La pollution ainsi générée se trouve soit dans les eaux de ruissellement de chaussées routières, soit sous forme de poussières atmosphériques. La majorité des polluants minéraux transitent par les sols. Ils peuvent soit subir des transformations chimiques, physiques ou biologiques, qui auront pour effet de les immobiliser ou de les retarder, soit être entraînés par les eaux d'infiltration dans des horizons plus profonds et même atteindre les nappes phréatiques. Les dangers liés aux rejets des métaux lourds se posent donc à la fois en terme de risque de dégradation de la qualité des sols, mais également en terme de risque pour la ressource en eau souterraine [64].

II.3 Le cuivre

II.3.1 Définition

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, avec l'or. Les plus anciens objets connus sont des perles de cuivre qui datent d'environ 11 000 ans et proviennent du nord de l'Irak. Les grandes explorations des XV^e et XVI^e siècles, notamment en Amérique, ont permis de découvrir de nouvelles variétés de minéraux de cuivre [65].

Le cuivre est un élément chimique métallique de couleur rouge-brun, de symbole Cu.

C'est un élément de transition, relativement mou, ductile et s'allie facilement avec d'autres métaux pour donner par exemple les laitons et les bronzes [66]. C'est un oligoélément indispensable à la croissance des plantes et des animaux. Chez l'être humain, il favorise la production de l'hémoglobine [67]. Chez les plantes, il joue un rôle particulièrement important dans la production de graines, la résistance aux maladies et la régularisation de l'eau.

Le cuivre se cristallise selon la structure cubique à faces centrées (figure II.1) :

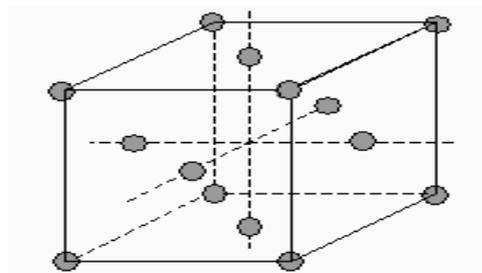


Figure II.1: Structure cristalline du cuivre.

II.3.2 Propriétés physiques et chimiques

Les principales propriétés physico-chimiques du cuivre sont résumées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Quelques propriétés physiques et chimiques du cuivre [68]:

Caractère	Valeur
Numéro atomique	29
Masse molaire (g/mol)	63.536
Groupe	IB
Structure électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Masse volumique (g/cm ³) à 20°C	8,92
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2595
Rayon atomique (van der Waals) (nm)	0,128
Rayon ionique (nm)	0.096 (+1) ; 0.069(+2)
Isotopes et leur abondance	⁶³ Cu (69.17%); ⁶⁵ Cu (30.83%).
Energie de première ionisation (kJ/mol)	743,5
Energie de deuxième ionisation (kJ/mol)	1946
Potentiel standard (V)	E ⁰ (Cu ⁺ / Cu)= +0,522 E ⁰ (Cu ²⁺ /Cu)= +0,345

Le cuivre est un métal peu oxydable. Il possède deux degrés d'oxydation: +I (Cu⁺) et +II (Cu²⁺). La couleur du cuivre fonce à l'air par oxydation et noircit par sulfuration. Les solutions exemptes d'oxydants n'attaquent pas le cuivre, par contre les solutions acides ou alcalines renfermant des oxydants le corrodent et peuvent constituer des solutions de décapage. En milieu neutre ou faiblement alcalin et oxydant, le cuivre se passive par formation superficielle d'oxydes (voir le diagramme tension-pH, figure II.2) [66].

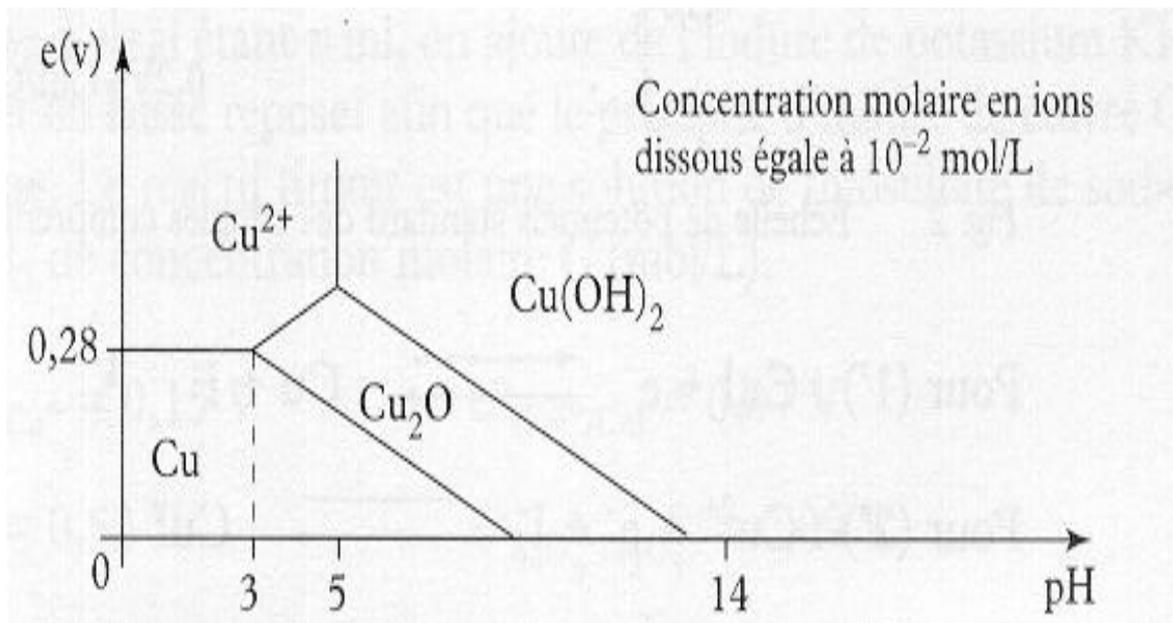


Figure II.2: Diagramme tension-pH du cuivre [66].

En présence de sels ammoniacaux ou de cyanures formant avec les ions Cu^+ des complexes très stables, on observe une très forte corrosion du cuivre même en absence d'oxydants. En effet, dans ces milieux, le cuivre devient beaucoup moins noble, son domaine de passivation est excessivement réduit et son potentiel d'équilibre est très abaissé : (-1,1V/E.N.H) [69].

II.3.3 État naturel

Le cuivre est peu abondant (25^{ème} élément dans la croûte terrestre) mais plus abondant que l'argent et l'or. Il est inégalement réparti à la surface du globe et la plupart des gisements sont situés dans l'hémisphère Sud. Il existe à l'état natif ou combiné à d'autres corps, comme le soufre. Il existe environ 165 variétés de minerais de cuivre classés en deux types, les minerais sulfurés, les plus répandus, et les minerais oxydés.

On trouve du cuivre dans les laves basaltiques, le dépôt le plus important étant situé au Chili, dans les Andes, sous forme de porphyre de cuivre. Les principales sources de cuivre sont la Chalcopirite (CuFeS_2), la Bornite (Cu_5FeS_4) et la **Malachite** (carbonate basique ($\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$)) [70].

II.3.4 Utilisations

Le cuivre pur est utilisé pour son excellente conductivité électrique (câbles, appareillage électrique), sa conductibilité thermique (chaudières, échangeurs) et sa bonne tenue à la corrosion atmosphérique (canalisations). L'addition du cuivre à d'autres éléments métalliques diminue les conductibilités thermique et électrique, mais améliore les caractéristiques mécaniques ou de résistance à la corrosion. Les principaux alliages sont les laitons (Des alliages composés essentiellement de cuivre et de zinc aux proportions variables) et les bronzes (Des alliages composés essentiellement de cuivre et d'étain) [71].

II.3.5 Effet sur la santé

On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on en absorbe des quantités importantes chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car c'est un élément essentiel à la santé, le corps humain en contient 100 mg - derrière le fer (2,5 à 4g) et le zinc (2g). La dose quotidienne recommandée est de 1,5 à 3mg. Bien que l'homme puisse gérer des concentrations proportionnellement importantes de cuivre, des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants.

Les gens qui vivent dans des maisons ayant encore des tuyauteries en cuivre sont exposés à des niveaux de cuivre plus élevés. En effet, le cuivre peut se retrouver dans l'eau potable par la corrosion des tuyaux. Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène [72].

II.3.6 Impact sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation, c'est pour cela qu'il se retrouve de plus en plus dans l'environnement.

Il peut être relâché par sources naturelles (poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt et dispersion de gouttelettes d'eau de mer) et par des activités humaines (l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et production fertilisants aux phosphates).

Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains, il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordures.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre [68].

II.4 Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents

L'évolution de la réglementation en matière de rejets métallifères a conduit à développer de nouveaux procédés de récupération des métaux lourds. Des techniques très variées qui relèvent de : la thermique, la physique, la chimie ou la biologie, sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des métaux lourds issus en majorité des rejets industriels [72]. Les procédés les plus utilisés sont résumés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Caractéristiques de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées [73].

Procédés	Caractéristique
Adsorption	Procédé non destructif
Biologique	Utilisation de cultures biologiques
Physico-chimique <ul style="list-style-type: none"> • Coagulation • Flocculation 	Fixation des polluants et séparation des produits formés
Incinération	Combustion thermique
Oxydation chimique <ul style="list-style-type: none"> • Ozonation 	Utilisation d'un oxydant (O ₃ , Cl ₂ , ClO ₂ , H ₂ O, KMnO ₄)
Électrochimie <ul style="list-style-type: none"> • Electrocoagulation • Electroflocculation 	Électrolyse
Oxydation avancée <ul style="list-style-type: none"> • Photochimique • Photocatalyse 	Procédé émergent
Membranaire <ul style="list-style-type: none"> • Filtration • Osmose inverse 	Procédé non destructif de séparation

III.1 Historique des phosphates [74]

L'intérêt pour la nature des minéraux utiles est apparu chez l'homme, il y a longtemps, à l'aube de la préhistorique de l'humanité. De tout temps et chez tous les peuples, le développement de la géologie n'a connu son essor que lorsque cette science s'est trouvée intimement liée au besoin de la société humaine.

En 1669, un Alchimiste de Hambourg, Henning Brandt découvrit une extraordinaire substance. Le hasard de patients travaux, orientés vers la recherche de la pierre philosophale, l'avait mis en présence du phosphore (nom que les anciens grecs avaient donné à l'étoile du matin). Ce mot fut rapidement adopté pour désigner un corps mystérieux, capable de luire dans l'obscurité et de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

En 1769, Scheele montra que le phosphore est un constituant de l'os et dès l'année suivante, il mit au point un procédé de préparation.

A partir de la fin du XVIII^{ème} siècle, le phosphore joua un rôle essentiel dans le développement de l'industrie et de l'agriculture. Dans le même temps, l'importance du phosphore s'affirme dans les phénomènes de la vie.

Un synchronisme heureux s'établit entre l'apparition et l'explication de nouveaux besoins de découvertes de nouvelles ressources et la possibilité de leur faire subir divers traitements pour les rendre plus efficaces.

Des explorations et des prospections font découvrir d'immenses gisements de phosphate que l'industrie chimique transforme en une gamme de produits dont l'agriculture tire un profit grandissant.

III.2 Minéralogie des phosphates

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate (PO_4)³⁻. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques [75].

Un lien a été établi entre la minéralogie des constituants phosphatés des roches et les minerais sédimentaires. Partant de la composition brute des minerais et des espèces minérales qu'ils contiennent [76], Mc Clellan classe les roches phosphatées en trois familles: les phosphates de calcium comme les minéraux apatitiques et les phosphates alumino-calcitiques ou alumineux, bien moins répandus, comme la crandallite ou des phosphates de fer et

d'aluminium que l'on regroupe sous le nom de barrandite. D'autres minéraux secondaires de certains gisements de phosphate sont également signalés dans les dépôts sédimentaires tels que les phosphates des terres rares et d'uranium. Toutefois, les minéraux phosphatés les plus abondamment répandus appartiennent à la famille de l'apatite.

III.2.1 Les apatites

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

Les apatites appartiennent au système hexagonal [77-79] et sont caractérisées par la formule générale : $M_5(XO_4)_3Y$, avec M : cation divalent alcalino-terreux), XO_4 et Y sont respectivement des anions plurivalent et monovalent.

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

L'apatite la plus fréquente est la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$) 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-} [80].

Le réseau des apatites permet encore de nombreuses autres substitutions, généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le calcium est substitué par Mn, Sr, Mg, Terres Rares, Na, K, H_2O , H_3O^+ , Cu, Sn, Pb, U,... L'ion PO_4^{3-} peut aussi être substituable par SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , $H_4O_4^{4-}$, AsO_4^{3-} et CrO_4^{2-} . Les ions SO_4^{2-} présentent vis-à-vis de PO_4^{3-} des possibilités de substitution comparables à celles de CO_3^{2-} pour certains [81], ou nettement inférieures pour d'autres [82].

III.2.2 Les minéraux de la gangue

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

- Des minerais sédimentaires, principalement représentés par du quartz, de la calcite, de la dolomite, de l'ankérite, de la sidérose, des feldspaths alcalins, des minéraux des argiles (montmorillonite, attapulgite, illite, sépiolite, chlorite et kaolinite), du gypse, du sel, de la goethite, de la limonite, de la pyrite, des matières organiques,...
- Des minerais provenant des roches ignées et alcalines, représentés par de la néphéline, du quartz et par les minéraux des pegmatites, des proxénites, des carbonatites, des ijolites.... [83].

III.3 Morphologie des phosphates

La fraction non phosphatée de la roche se répartit entre une endogangue incluse dans les éléments figurés phosphatés et une exogangue qui leur est extérieure [84]. Cette distinction est importante en géologie minière car dans le traitement des minerais de phosphate, l'endogangue est évidemment plus difficile à éliminer que l'exogangue (exemple : pelphospharénite à endogangue pyriteuse et exogangue d'argile riche en matières organiques).

L'exogangue 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 des :

- **Carbonates** : Ils sont très fréquents dans les dépôts phosphatés. On cite particulièrement la calcite, la dolomite, l'ankérite, ...
- **Silice** : le quartz clastique est fréquent dans l'exogangue des phosphatites exploitées, le silex, ...
- **Silicates** : il y a plusieurs minéraux argileux dans l'exogangue : kaolinite, montmorillonite, attapulgite, glauconite,...

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.

L'exogangue présente dans la nomenclature des phosphatites une importance comparable à celle de la taille des grains phosphatés. Elle est caractérisée par sa composition minérale, la taille de ses grains ou cristaux et son abondance relative dans la roche.

L'endogangue est constituée par l'ensemble de la fraction non apatitique interne aux éléments phosphatés [84]. Les minéraux les plus fréquents sont :

- **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.
- **La matière organique** enfin 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.4 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 : Bône Phosphate of Lime) qui est vraiment le produit phosphaté de base ($1 \text{ TPL} = 2,185 P_2O_5$).

Les études géochimiques effectuées sur une série de minerai de phosphate par différents auteurs [85, 86] ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites, 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 ,...) 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, argile, 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 est : 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 est : Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr [83].

III.5 Domaines d'utilisation

Les phosphates présentent un domaine d'utilisation très varié à l'échelle industrielle ; 80 à 90% de la production est utilisée dans les engrais et dans la fabrication de l'acide phosphorique [87].

- dans les engrais, il apporte ses qualités fertilisantes particulières.
- Dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques du P_2O_5 dans le métabolisme.
- Dans les détergents, on l'utilise pour les propriétés séquestrantes, chélatantes de P_2O_5 .
- Dans les textiles, les plastiques et le traitement du bois le P_2O_5 apporte des qualités de résistance à l'inflammation.
- En métallurgie, les dérivés du phosphore sont utilisés pour le nettoyage et la protection ou revêtement anticorrosion.
- En chimie et dans le pétrole, le phosphore permet la fabrication de dérivés intermédiaires particulièrement actifs (sulfures, chlorures, oxydes,...).
- Il est aussi utilisé dans des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries,...
- Leur utilisation dans la catalyse est sans doute des voies qui ont pris un essor formidable. La catalyse hétérogène gaz / solide était, durant de longues années, un axe de recherche qui a drainé de nombreux chercheurs, vu les applications industrielles que cela pouvait engendrer et notamment dans la pétrochimie.

Plus récemment, de nombreux phosphates ont été utilisés dans la catalyse hétérogène solide /liquide. Ceci a été possible grâce à leur structure, la présence de sites acides de Bronsted et Lewis et leur capacité à faire des échanges d'ions avec une grande variété de métaux. Parmi les catalyseurs phosphatés les plus utilisés, on peut citer les phosphates d'aluminium ($AlPO_4$), de zirconium ($Zr(HPO_4)_2$), de vanadium ($V_3(PO_4)_5$), d'étain ($Sn_3(PO_4)_2$), de cérium($CePO_4$) ainsi que des apatites, des pyrophosphates [88].

Les phosphates sont également utilisés dans l'adsorption des métaux lourds [8, 89] et des colorants [7, 90]. Le but du traitement des eaux usées est de diminué la charge polluante

des effluents avant leur déversement dans les cours d'eaux ou à la mer via les réseaux d'assainissement [90].

III.6 Les phosphates dans le monde

Les pays les plus producteurs de phosphates dans le monde sont : le Maroc, les États-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 en place, on s'accorde généralement à leur donner la répartition et les valeurs approximatives données dans le tableau III.1 [83].

Tableau III.1: Ressources et production de phosphates dans les principaux pays du monde [83].

Pays	Principaux gisements	Ressources (Mt)	Production en (Mt/année)	
			2000	2001
Maroc	Youssoufia, Khouribga	40 000	21,6	22,0
Algérie	Djebel Onk	2000	1,1	1,3
Tunisie	Gabes, Metlaoui	1000	7,34	8,1
Égypte	Abou Tartour	1000	Nd	nd
Jordanie	El Hassa, Wadi El Abiad	1300	5,5	5,5
États-Unis	Floride, Caroline de nord	20000	38,8	34,2
Russie	Kola, Karatau	5000	11,1	10,5
Chine	-- -- --	5000	19,4	20,0
Afrique du sud	Falaborwa	2,0	2,8	2,8
Sénégal	Taiba	500	1,8	2,0
Togo	Kpémé	50	1,37	0,8
Syrie	-- -- --	450	2,17	2,1
Irak	Alkaim	nd	Nd	nd
Brésil	Mina, Gerai, Araxa	400	4,9	5,0
Pérou	Séchura	20000	Nd	nd
Australie	Queensland	2000	Nd	nd
Vietnam	-- -- --	2000	Nd	nd
Israël	Néguev	500	Nd	nd
Finlande	Siilinjävi	nd	Nd	nd

nd : non disponible.

La figure ci dessous montre la géographie des gisements de phosphates dans le monde.

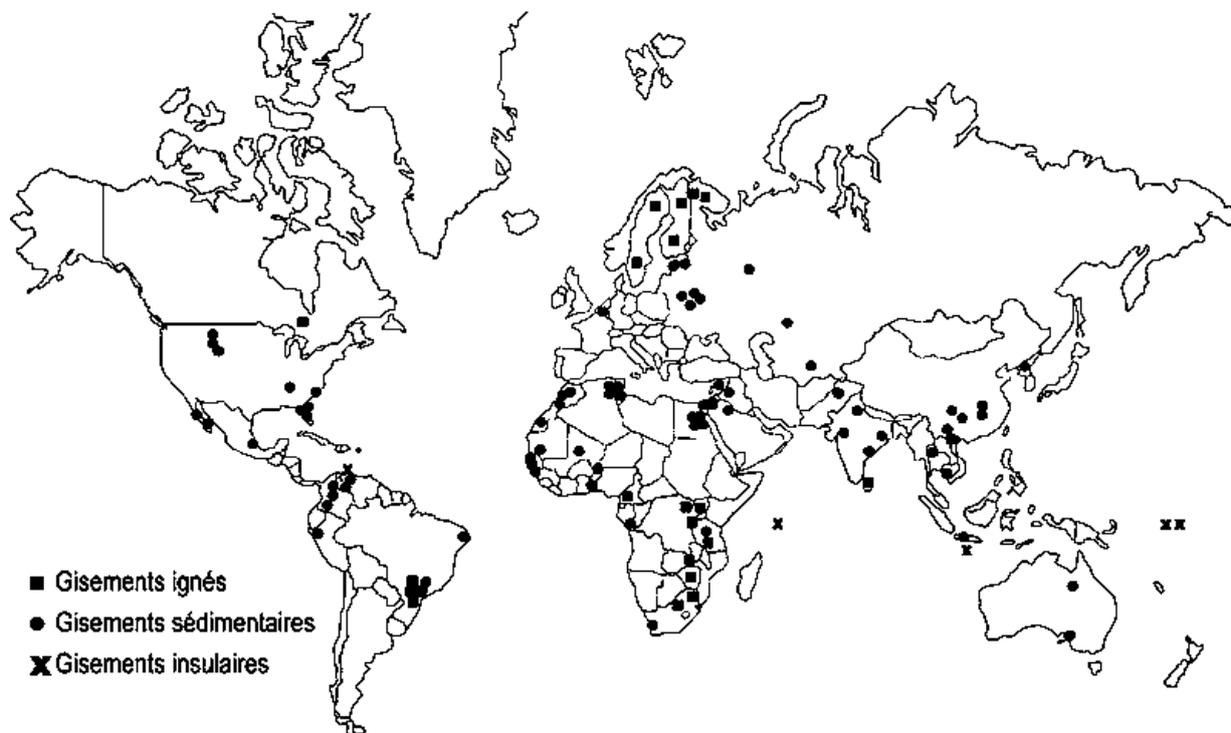


Figure III.1 : Répartition des gisements potentiels de phosphate dans le monde [91].

III.7 Les phosphates en Algérie

L'Algérie recèle un potentiel de réserve important en phosphate. Les principales concentrations phosphatées du pays sont représentées par les deux grands domaines de sédimentation phosphatée, d'âge Eocène : les Monts du Hodna au Nord et les Monts des Nememchas-Tébessa au Sud-Est algérien [92].

Les monts de Hodna regroupent les gisements de Mzaita, Bordj-Redir et Maadid. Ces gisements présentent d'importantes variations de teneurs (12 à 23 % P_2O_5) et des réserves ne dépassant guère 10 millions de tonnes à Mzaita où le phosphate est particulièrement riche en silice (25 % SiO_2 en moyenne). Les couches phosphatées de Bordj Redir, qui atteignent 25 % P_2O_5 sur 2.5 mètres d'épaisseur, sont pénalisées par des teneurs anormalement élevées en fer et en alumine (près de 7 %).

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

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

- Le gisement de Dyr, situé à une vingtaine de kilomètres au Nord-Est de Tébessa, présente des teneurs importantes en P_2O_5 (jusqu'à 31 %) mais les réserves du gisement sont moins importantes.
- Le gisement de Kouif est situé à 23 kilomètres au Nord-Est de Tébessa et constitue une cuvette elliptique synclinale dans l'axe, parallèle à celui de Dyr, se prolonge jusqu'en Tunisie. Les cinq couches exploitées, dont l'épaisseur atteint 3 mètres, présentent des teneurs voisines de 30 % P_2O_5 . Les réserves étant pratiquement épuisées, la baisse de rentabilité et les contraintes économiques ont conduit à l'arrêt de l'exploitation et à la reconversion du site.
- La formation de Djebel Onk constitue le plus important gisement de phosphate algérien, tant par ses réserves que par sa facilité d'accès et d'exploitation [83].

III.8 Présentation des phosphates de Djebel Onk

III.8.1 Aperçu historique

Les phosphates algériens ont été découverts à Boukhari par Ph. Thomas en 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa en Tunisie (1885). Ce n'est que fin 1906, début 1907 que L. Joleau découvre le gisement de Djebel Onk dans le Sud-est constantinois [93].

Il souligne les analogies lithologiques, stratégiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du bassin de Gafsa [93, 94] fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques du minerai [95].

III.8.2 Situation géographique

La région de Djebel Onk est située au Sud-Est de l'Algérie, à 100 km au sud de la wilaya de Tébessa et à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne. Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux constantinois et le domaine saharien. Le massif de Djebel Onk forme un ensemble calcaire de 20 km de longueur qui culmine à 1198m d'altitude au Djebel Tarfaya. Ce massif constitue l'extrémité orientale des monts des Nememcha qui prolongent vers l'Est le massif des Aurès. Les altitudes les plus basses au pied de djebel Onk sont d'environ 635 m [96, 97].

III.8.3 Les différents gisements de phosphate de Djebel Onk [96, 97]

La région de Djebel Onk présente une série de sept gisements (figure III.2) :

- **Le gisement de Djemi Djema** : exploité depuis 1965 par l'EN Ferphos est situé à 7 km à l'ouest de la ville de Bir El Ater, ville située à 20 km de la frontière Algéro-Tunisienne.
- **Les gisements de Djemi Djema Est et Ouest** : ils s'étendent jusqu'à environ 1 km au Nord-Ouest de celle-ci.
- **Le gisement de Kef Es Sennoun** : est situé à 2 km de l'ouest de Djemi Djema et à 1 km de l'extrémité occidentale de la carrière du gisement de Djemi Djema ouest.
- **Le gisement de Djebel Onk nord** : est situé à 6 km au nord du centre minier de Djemi Djema. Il présente les meilleures ressources en phosphates dans tout le bassin phosphaté de Djebel Onk.
- **Le gisement de Oued Betita** : est le plus éloigné de tous les gisements étudiés, il est situé à 45 km du sud est du centre minier du Djebel Djemi Djema et n'est distant que 2 à 4 km du gîte Midès en Tunisie.
- **Le gîte de Bled El Hadba** : situé à 14 km au sud est des gisements du flanc de Djebel Onk (Djemi Djema et Kef Es Sennoun) et à 6 km de la frontière Algéro-tunisienne.

Le phosphate qui fait l'objet de ce travail provient du gisement Kef Es Sennoun actuellement exploité en carrière par l'Entreprise SOMIPHOS.

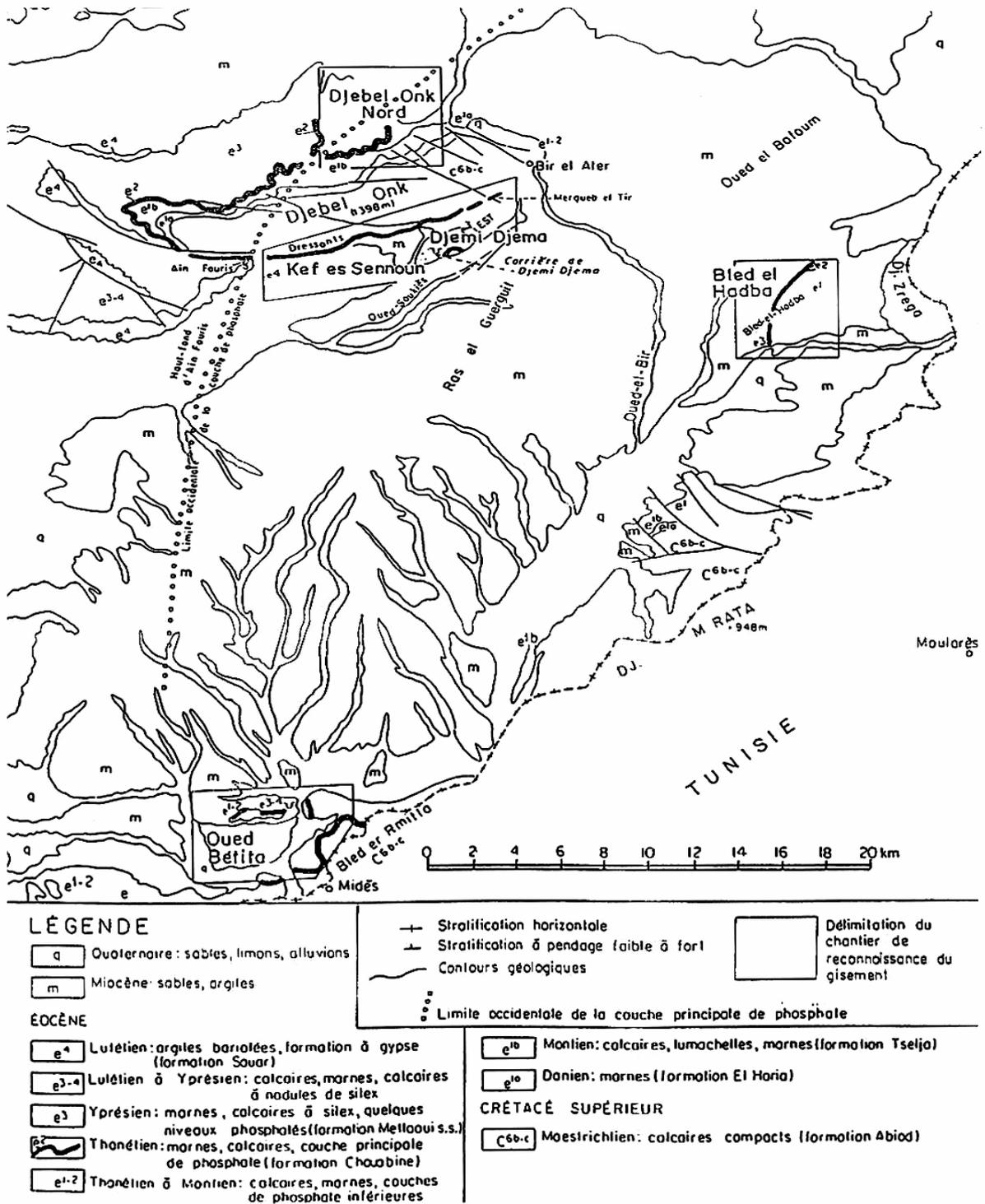


Figure III.2 : Situation géologique des gisements de phosphate de la région de Jebel Onk [98].

III.8.4 Caractéristiques minéralogiques et chimiques des minerais de Djebel –Onk

Les études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai de Djebel Onk, réalisées par Larouci [86], sur une tonne de phosphate clair, beige à marron, provenant de l'exploitation de Djemi-Djema, ont montré que trois composants principaux constituent le tout venant : des particules de phosphate apatitiques (82 %) ; une exogangue carbonatée dolomitique (11,5 %) et une exogangue argileuse et siliceuse (5 à 6 %).

Au plan minéralogique, l'apatite des phosphates de Djebel Onk est une carbonatefluorapatite présentant les caractéristiques cristallographiques suivantes : $\text{CO}_2 = 4.2$ à 8 % ; paramètre de maille $a = 9.317 \text{ \AA}$; $c = 6.897 \text{ \AA}$; $c/a = 0.74$ [85]. Ces résultats confirment les paramètres de maille déterminés pour l'apatite du gisement de Djemi-Djema [86] et sont les mêmes que ceux obtenus pour les apatites du bassin de Gafsa [99]. Larouci [86] indique que l'apatite des phosphates de Djemi-Djema est une francolite fortement substituée, avec remplacement des ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} et SO_4^{2-} de l'ordre de 26 %. En outre, une surface spécifique et une porosité importante (20 m^2/g et 15 % environ) caractérisent les particules phosphatées.

Au plan chimique, le minerai tout venant titre de 23 à 28 % P_2O_5 avec une moyenne de 25 % P_2O_5 (54,5 % TPL). Il est très carbonaté et présente un rapport $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1,75$ à 1,90 (ce rapport est de 1.31 dans une apatite standard). 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 et peu ferreux. Dans la carrière de Djemi-Djema, la couche inférieure, à ciment argileux, titre en moyenne 57 % TPL, tandis que la couche supérieure, à ciment dolomitique, ne titre en moyenne que 54 % TPL [86].

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation et la caractérisation de l'adsorbant utilisé.

Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption des ions de cuivre en solution aqueuse sur le phosphate naturel.

I.2 Matériels et produits chimiques

I.2.1 Matériels utilisés

- **Tamiseuse:** L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions. La durée du tamisage est de 10 min.
- **Echantillonneur:** L'échantillonnage des phosphates de différentes granulométries a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur de marque RETSCH PT 100.
- **pH mètre:** La mesure du pH et de la température des solutions aqueuses de sulfate de cuivre hydraté ont été contrôlés à l'aide d'un pH mètre à affichage numérique de marque JENWAY 3510, muni d'une électrode, une en verre combinée pour la mesure du pH et l'autre en acier pour la lecture de la température. L'appareil est préalablement étalonné avant chaque utilisation avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 9. Le pH des solutions aqueuses est ajusté par l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) ou de soude (NaOH) de concentrations égales à 1N.
- **Centrifugeuse:** La séparation du mélange (solution de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), phosphate) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20. La vitesse de centrifugation a été fixée à 5000 tr/min pendant 4 min.
- **Balance :** Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à ± 0.0001 g.
- **Multimètre:** La conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un multimètre à affichage numérique de marque INOLAB WTW Séries Multi 720.

- **Chauffe ballon:** Le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés sur un chauffe ballon à multi postes de marque ELECTOTHERMAL. La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tr/min.
- **Spectrophotomètre:** Pour la mesure des absorbances des solutions de sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A.A) à flamme, de marque AURORA Instrument.

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 cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), de pureté 99-100.5% et de masse molaire égale à 249.68 g/mol, de marque (CHEMINOVA).

I.3 Préparation et caractérisation physico-chimique de l'adsorbant

Le phosphate naturel utilisé au cours de cette étude provient de la région de kef -Sennoun, situé à 2 km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema et à 1 km de l'extrémité occidentale du gisement de Djemi Djema Ouest du gisement de Djebel Onk (Algérie).

Il se présente sous forme concassé de couleur beige.

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

I.3.1 Préparation des différentes fractions granulométriques

Le phosphate tout-venant a subi:

- **Echantillonnage**

Le phosphate brut a subi l'échantillonnage afin d'obtenir, autant que possible, une fraction représentative qui est une quantité homogène, identique à la composition moyenne de la masse totale et qui pèse quelques grammes, voir quelques centaines de grammes [100].

- **Tamisage**

Pour cette opération nous avons utilisé une série de tamis de dimensions différentes

100, 250 et 500 μm pour séparer les différentes fractions granulométriques.

- Fraction fine (FF) de dimension $<100\mu\text{m}$;
- Fraction intermédiaire fine (FIF) : (100-250) μm ;
- Fraction intermédiaire grossière (FIG) : (250-500) μm ;
- Fraction grossière (FG) de dimension $>500\mu\text{m}$.

Les rendements massiques calculés après tamisage sont représentés dans le tableau I.1.

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

Les différentes fractions granulométriques	Rendement massique (%)
FF	32.05
FIF	35.425
FIG	30.52
FG	2.001

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

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

I.3.2 Méthodes de caractérisation

I.3.2.1 Diffraction aux rayons X

Pour étudier les propriétés structurales du phosphate naturel, nous avons utilisé la diffraction aux rayons X (DRX). L'expérience a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type "Expert Prof Panalytical, type MPD et système vertical θ - θ .

I.3.2.1.1 Principe

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive permettant d'apporter des renseignements sur la structure cristallographique d'un matériau et les phases présentes. Dans les solides, les atomes sont rangés sous forme de plans (figure I.1). Afin d'obtenir la distance entre ces plans, on utilise la relation de Bragg [101]:

$$n \lambda = 2d_{h,k,l} \sin(\theta) \quad (25)$$

Où :

n : Ordre de diffraction (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X incidents ;

$d_{h,k,l}$: Distance inter-réticulaire correspondante à une famille de plans désignés par les indices de Miller (h k l) ;

θ : Angle d'incidence des rayons X, appelé angle de Bragg.

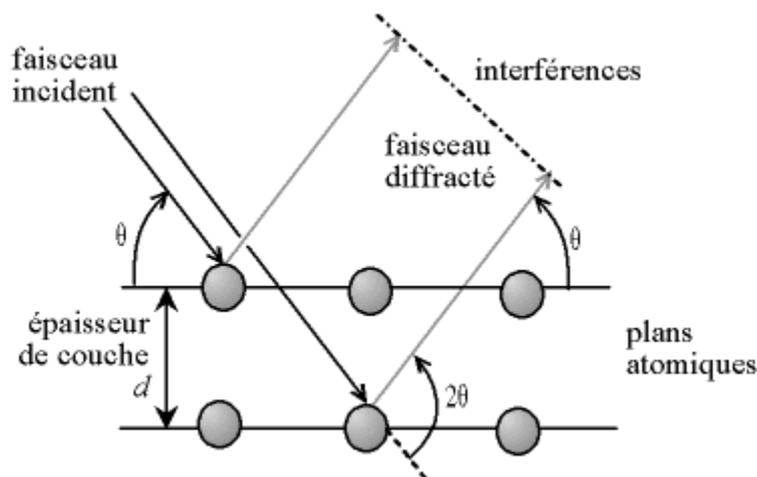


Figure I.1 : Schéma de diffraction d'un faisceau des rayons X par les plans cristallins.

Les interférences constructives, qui obéissent à la relation de Bragg, donnent lieu à des pics de diffraction correspondant aux plans (h k l) figure (I.2) [102].

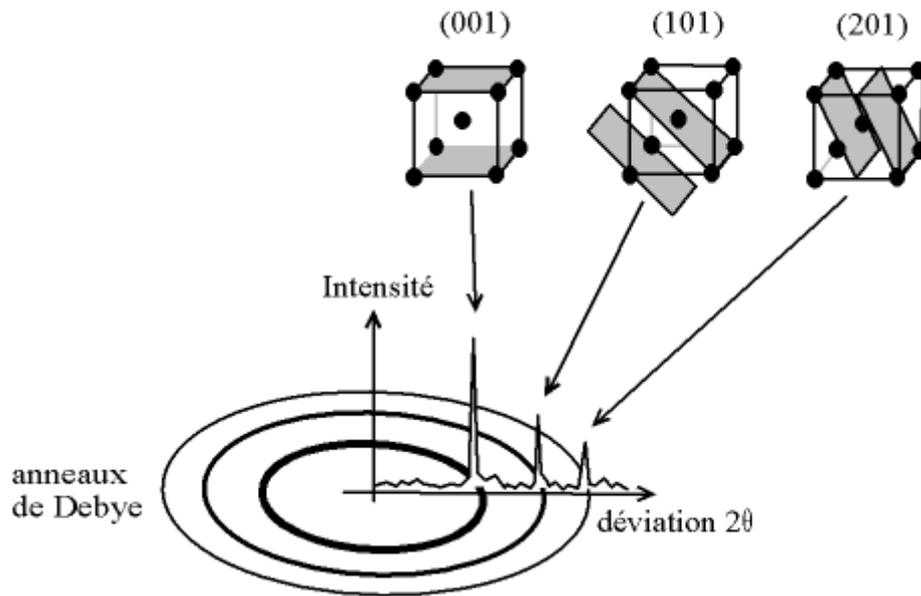


Figure I.2 : Indexation des pics : association d'un pic de diffraction et d'un plan (hkl).

I.3.2.1.2 Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est menu d'un goniomètre vertical en mode θ - θ (figure I.3). Ce dernier permet de travailler en gardant l'échantillon et faire varier symétriquement la position du tube à rayons X et du détecteur d'un angle θ . L'appareil est menu d'un codage optique permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre. Il permet de balayer une gamme d'acquisition comprise entre 10 et 140° avec une précision angulaire absolue de 0,0025°.

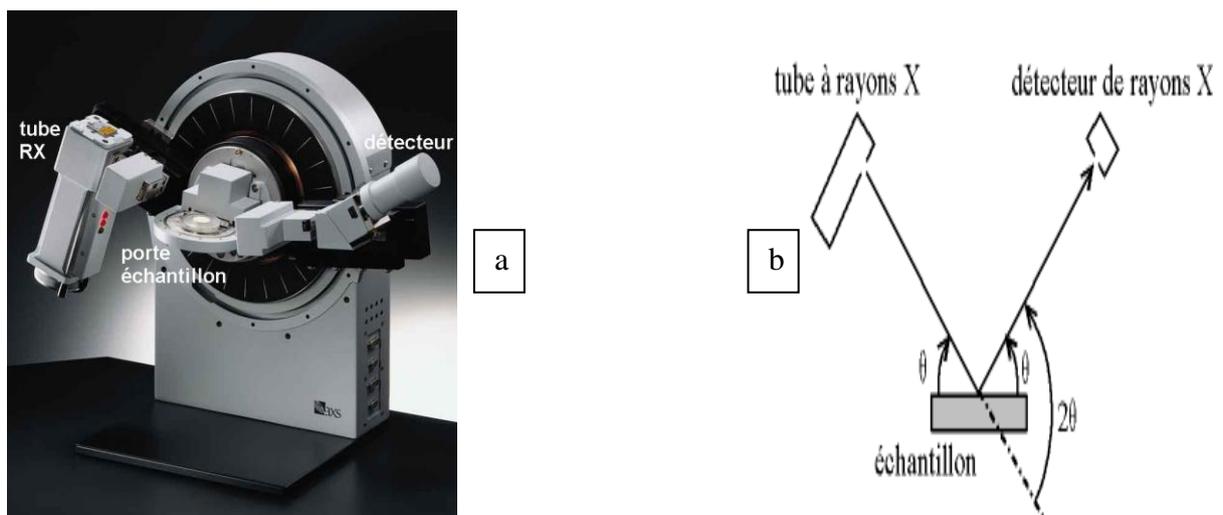


Figure I.3 : Configuration du goniomètre en mode θ - θ : a)goniomètre utilisé, b) principe.

Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre, d'un filtre monochromateur permettant la sélection d'une seule longueur d'onde et de différentes fentes programmables servant à avoir des rayons parallèles. Le détecteur utilisé est de type proportionnel scellé, il permet de convertir des photons X incidents en impulsions électriques.

L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil la programmation des différents modes analytiques et le traitement des données de mesure.

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

L'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse quantitative et structurale des matières organiques est la technique spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

C'est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques d'identifier les fonctions chimiques présentes. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permet d'en effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matières très faibles. On accède ainsi directement à la structure moléculaire des matériaux analysés. Les différents montages disponibles permettent d'analyser pratiquement tout type de matériau.

I.3.2.2.1 Principe

Le principe de cette technique repose sur l'illumination d'une molécule par des radiations infrarouges. Certaines d'entre elles sont absorbées à des longueurs d'ondes qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques fonctionnels de la molécule. La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde (λ) conduit à un spectre caractéristique de la molécule. Nous donnons sur la figure I.4 le schéma de principe d'une spectroscopie à Transformée de Fourier.

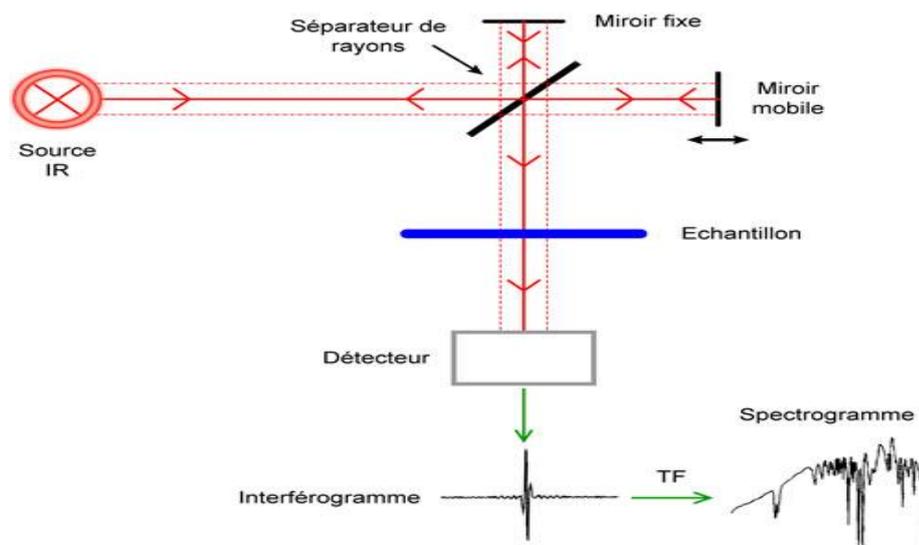


Figure I.4 : Montage optique d'un appareil à Transformée de Fourier.

Les radiations issues de la source poly-chromatique viennent frapper une séparatrice, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Ces deux faisceaux, recombinés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. La gestion du banc optique et l'acquisition des données est réalisée par une interface électronique spécifique. Pendant le déplacement du miroir, un convertisseur échantillonne l'interférogramme sous forme de milliers de points. À partir de ces milliers de valeurs, un microprocesseur spécialisé exécute, en moins de temps qu'il ne faut pour le dire, le calcul d'une matrice géante en suivant un algorithme particulier de Transformée de Fourier rapide, dû à Cooley, pour conduire aux amplitudes de chaque longueur d'onde de la bande spectrale étudiée. Compte tenu d'un facteur de résolution imposé par la méthode de calcul, on obtient la représentation classique du spectre $I=f(\lambda)$ [103].

Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillon ont été réalisées à l'université A.MIRA de Bejaia à l'aide un Spectromètre de marque SHIMADZD IRAFFINITY-1 piloté par un micro ordinateur. Sa gamme de travail est de 4000 à 400 cm^{-1} .

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

I.3.2.3 Mesures texturales (Méthode BET) [104]

La surface spécifique, le volume poreux de notre échantillon de phosphate (FF) ont été déterminés par l'équation BET (Brunauer, Emmett et Teller) dont la forme linéaire est la suivante :

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

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 (mmHg) ;

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 : $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}}$;

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 (kJ/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 graphe $\left(\frac{P}{V_{\text{ads}} \cdot (P_0 - P)}\right)$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ 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 .

$(V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$ et $C = \frac{1}{\beta \cdot V_m})$. Connaissant V_m on peut déterminer la surface spécifique BET (S_{BET}) à partir de l'équation (27).

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

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 $77,35\text{K}$, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$).

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

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

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

Avec

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

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

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

I.3.2.3.1 Technique expérimentale

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

Avant toute mesure d'adsorption, l'échantillon de phosphate a été dégazé 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 immergée dans un bain cryogénique contenant de l'azote liquide. Ainsi, les tests d'adsorption ont été réalisés à la température de l'azote liquide $77,35\text{K}$.

I.4 Adsorbat

L'adsorbat utilisé est le sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dont les caractéristiques physico- chimiques sont données dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Caractéristiques physiques et chimiques de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Nom	Aspect	Masse atomique (g/mol)	Odeur	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité à 20°C	Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	Indications de danger
Sulfate de cuivre hydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Solide cristallin de couleur bleu	249.68	Inodore	110	650	3.603	220.00	Toxique

L'analyse des solutions d'ions Cu^{2+} a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A.A).

I.4.1 Spectrophotométrie d'absorption atomique :

La spectrophotométrie à absorption atomique est une méthode d'analyse quantitative, très utilisée pour doser des métaux présents en solution. Elle permet un dosage rapide même des éléments à l'état de traces en présence d'autres éléments en forte concentration.

Nous donnons sur la figure I.5 le schéma d'un spectrophotomètre à absorption atomique.

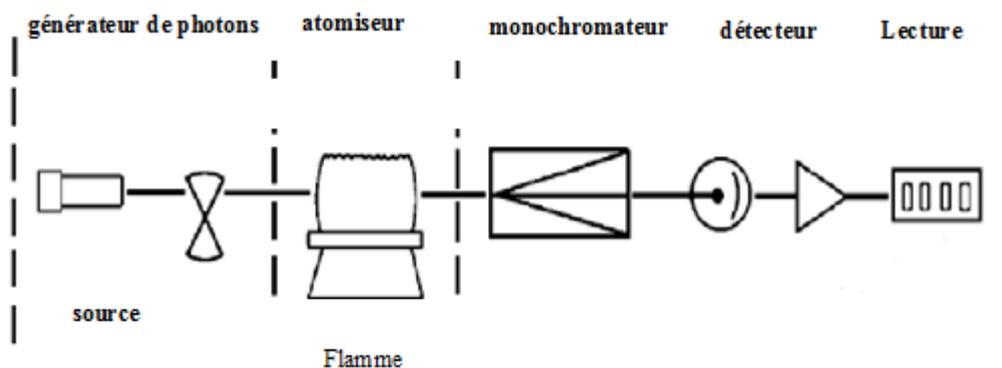


Figure I .5 : Spectrophotomètre à absorption atomique.

- **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, est 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.

I.4.1.1 Principe de 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 la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption.

L'absorbance, fonction de la concentration de la solution initiale que l'on cherche à déterminer, est donnée par la loi de **BEER-LAMBERT** :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \sum_i^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad (30)$$

Où :

A : Absorbance ou densité optique interne ;

I_0 : Intensité du faisceau lumineux incident, (cd : candella) ;

I : Intensité du faisceau lumineux transmis, (cd) ;

ϵ : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (l/mol.cm) ;

C : Concentration de l'élément à doser (mol/L) ;

L : Longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante longueur de la flamme ou du four (cm).

I.4.1.2 Avantages de la méthode

Elle permet de faire un grand nombre d'analyses en un temps réduit, de détecter et de doser un nombre important d'éléments. La grande sensibilité de l'appareil est liée à la qualité de la lampe, à la nature de la solution à vaporiser et au choix du brûleur. En outre, elle présente d'autres avantages comme :

- Un volume de l'échantillon à analyser relativement faible ;
- Une simplicité de préparation des échantillons ;
- Une rapidité d'exécution ;
- Une bonne reproductibilité des analyses ;



Figure I.6 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisée au niveau du laboratoire de LTMGP de Bejaia.

I.5 Application des phosphates naturels dans l'adsorption des ions Cu^{2+}

Après la caractérisation du phosphate naturel utilisé, nous avons étudié l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du cuivre par le phosphate de granulométrie $< 100 \mu\text{m}$ ou la fraction fine (FF).

I.5.1 Paramètres étudiés

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 ;
- Le pH de la solution ;
- La température du milieu réactionnel ;
- La vitesse d'agitation.

I.5.2 Préparation des solutions

La solution mère de concentration en Cu^{2+} (1g/L), a été préparée en faisant dissoudre 3.9291g de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans un litre d'eau distillée de conductivité 1.1 à 2.5 $\mu\text{S/cm}$ et de pH égal à 6 ± 0.2 .

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

Des solutions de concentrations plus faibles (20, 40, 60 et 80 mg/L) ont été préparées par dilution de la solution mère dans l'eau distillée.

I.5.3 Protocole expérimental

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans un ballon de 500ml, couvert avec un bouchon afin d'éviter la contamination de nos solutions par d'autres éléments et la modification du pH.

Une quantité de phosphate est introduite dans le ballon avec 100 ml de la solution de ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à une concentration donnée C_0 (mg/L).

Le mélange hétérogène est soumis à une agitation permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur un chauffe ballon à multi postes (figure I.7), afin d'assurer le contact entre l'adsorbât et l'adsorbant.

Après un temps d'agitation donné, un volume de la solution est prélevé et centrifugé à 5000 tr/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle de la solution de cuivre est suivie par spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A.A) à une longueur d'onde maximale de 325nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.

La figure I.7 représente le dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption :



Figure I.7 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

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

I.5.4 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.5.4.1 Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentrations variant de 0.02 à 6 mg/L ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration égale à 1000 mg/L en Cu^{2+} et analysées par S.A.A.

L'absorbance est mesurée à la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de Cu^{2+} soit ($\lambda_{\text{max}}=325\text{nm}$). Le passage de la valeur de l'absorbance à la concentration de la solution se fait à l'aide de la courbe d'étalonnage ($\text{Abs}=f(c)$) donnée sur la figure I.8.

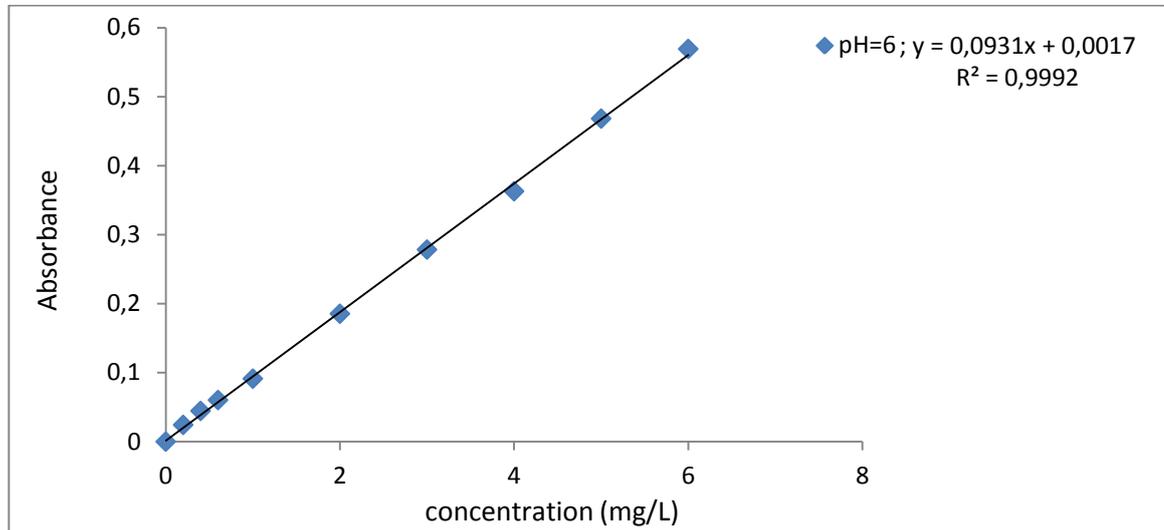


Figure I.8 : Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée à $\text{pH}=6$, ($\lambda_{\text{max}}=325\text{nm}$).

I.5.4.2 Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t)

La quantité (q_t) en cuivre (Cu^{2+}) fixée à l'instant t sur l'adsorbant (le phosphate) est donnée par la relation (11).

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

I.5.4.3 Détermination du taux de cuivre éliminé (%élim)

Il est déterminé par la relation suivante :

$$\% \text{élim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (31)$$

Avec :

C_e : Concentration résiduelle du cuivre à l'équilibre (mg/L) [104].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation physico-chimique de notre adsorbant (phosphate FF). Par la suite nous donnons les résultats de l'étude de l'adsorption des ions Cu^{2+} par le phosphate et l'influence de certains paramètres sur l'adsorption.

II.1 Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant

II.1.1 Analyse minéralogique par la diffraction aux rayons X (DRX)

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

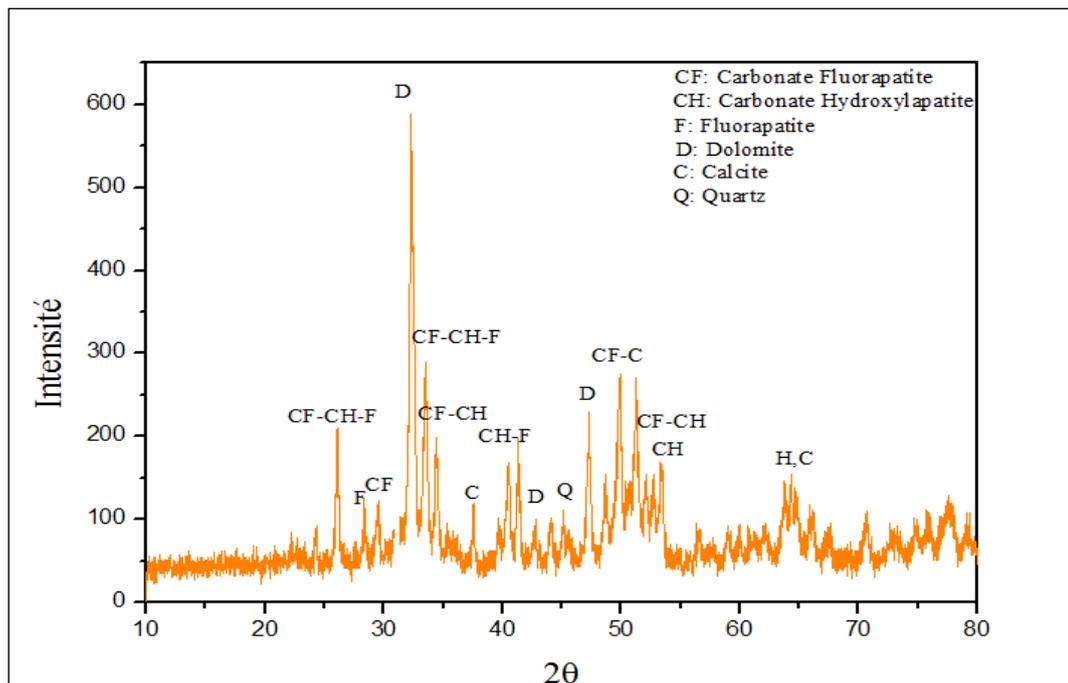


Figure II.1 : Diffractogramme des rayons X.

Les espèces minérales identifiées sont représentées dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition minéralogique.

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

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique, la présence de la dolomite ($\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$) comme minéral principal et du carbonate fluorapatite ($\text{Ca}_5 (\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3 \text{F}$) 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 (Si O_2) et la de calcite (Ca CO_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.

On peut conclure que la présence de la dolomite peut être responsable de la coloration beige du phosphate de Kef Sennoun.

II.1.2 Analyse par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Nous donnons sur la figure II.2, le spectre d'absorption infrarouge de notre adsorbant.

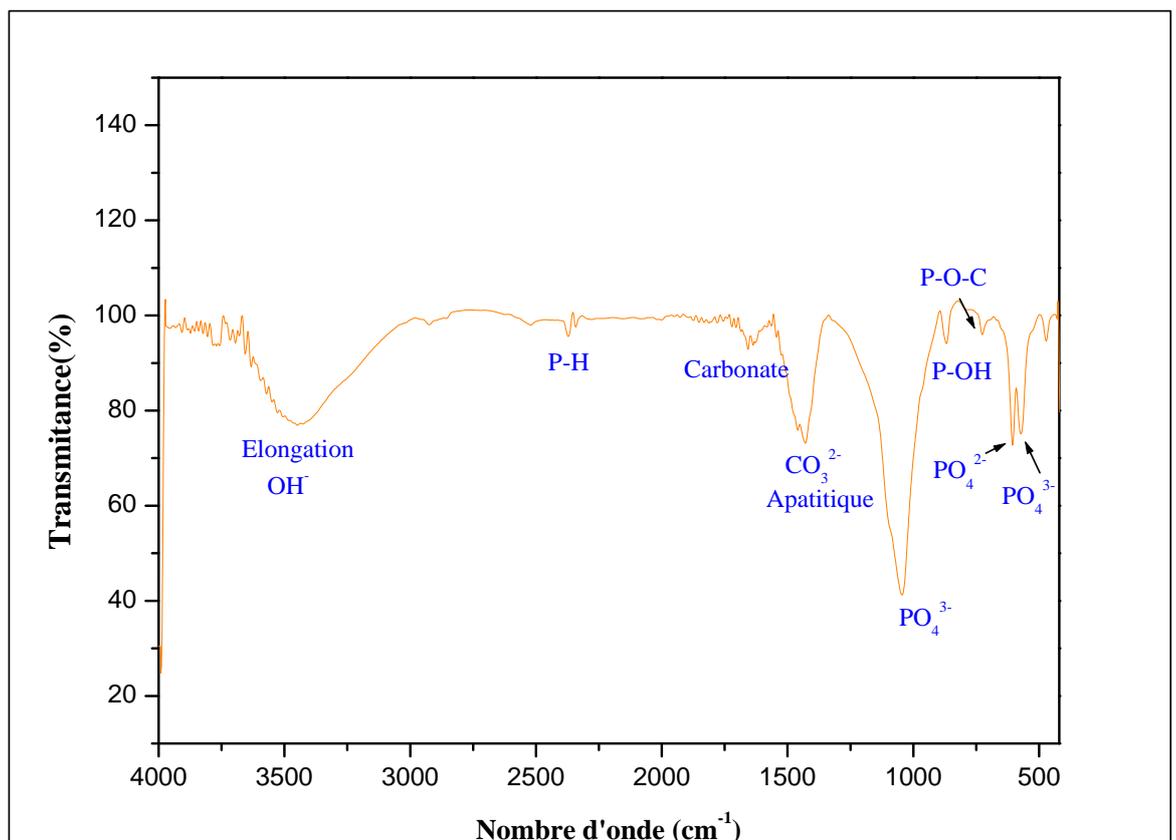


Figure II.2 : Spectre IR de l'adsorbant.

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

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

Position (cm ⁻¹) et intensité des bandes	Identification des bandes
568	PO ₄ ³⁻
610	PO ₄ ²⁻
726	P-O-C
868	Elongation P-OH des groupes HPO ₄
1046	PO ₄ ³⁻
1428	CO ₃ ²⁻ apatitique
1645	CO ₃ ²⁻
2364	P-H
3625, 3250	Elongation OH, OH lié au Ca(OH) ₂

L'analyse par spectrométrie Infrarouge, effectuée sur le phosphate naturel (FF) 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)

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 du matériau 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 poreuse.

Selon leur taille, les pores ont été classés en trois catégories [105] :

- Les micropores dont le diamètre est inférieur à 20Å° ;

- Les mésopores dont le diamètre est compris entre 20 et 500Å° ;
- Les macropores dont le diamètre est supérieur à 500Å°.

II.1.3.1 Isothermes d'adsorption d'azote à 77,35K

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

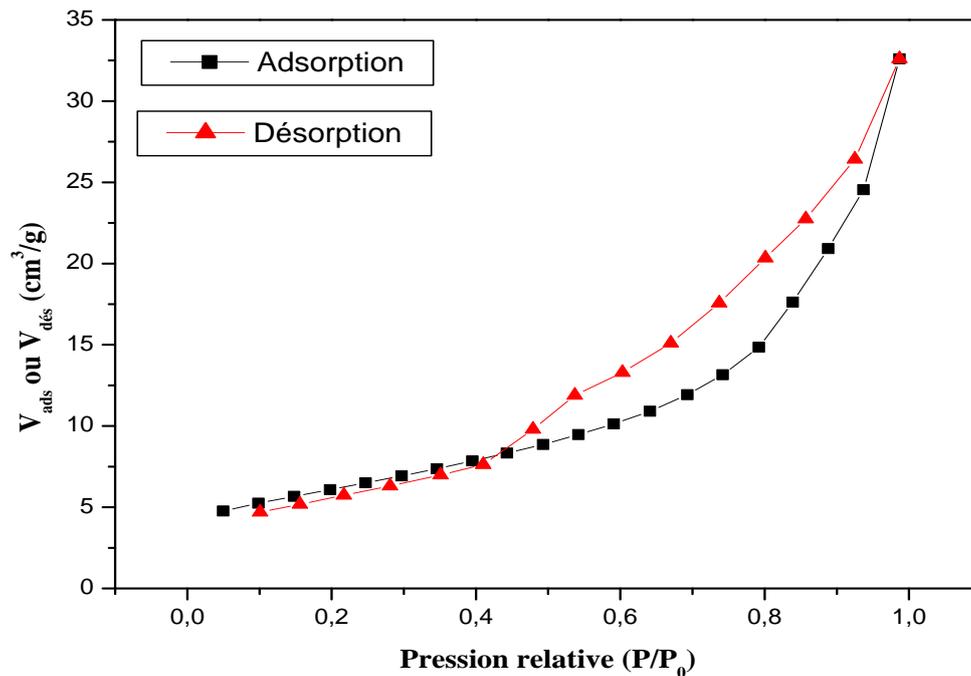


Figure II.3 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'adsorbant.

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. Elle est rencontrée dans les isothermes de types II, caractéristiques des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. Ce sont les caractéristiques d'un solide mésoporeux.

II.1.3.2 Détermination de la surface spécifique

L'équation de BET pour l'adsorption d'un gaz (azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé, en appliquant l'équation (26) de BET:

On détermine la surface spécifique par cette méthode 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 . A partir de ces constantes on trouve la surface spécifique de notre échantillon.

Nos résultats sont représentés sur la figure II.4.

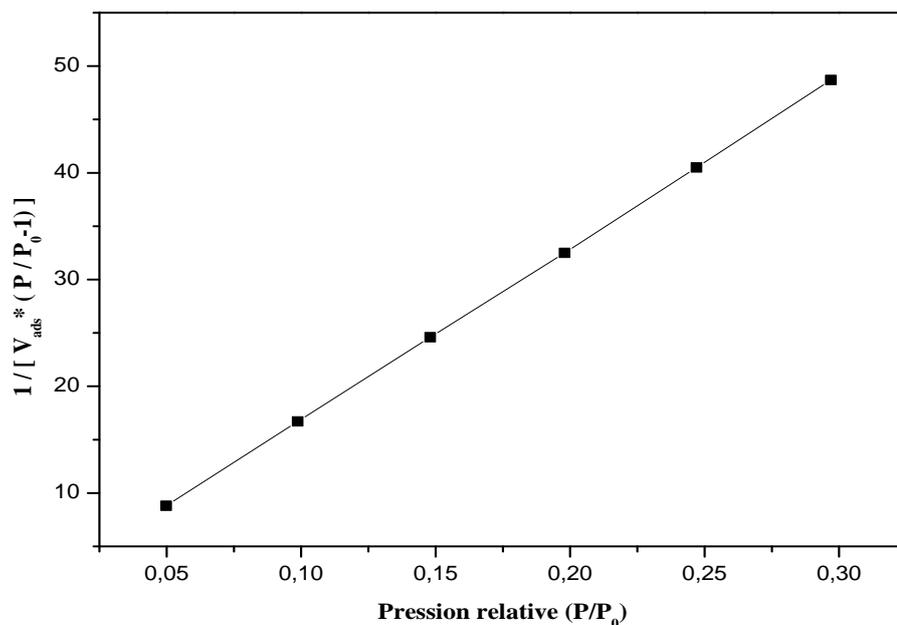


Figure II.4 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35K.

L'exploitation de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite nous permet d'accéder à la constante C et V_m , et de déduire la surface spécifique de l'adsorbant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Résultats du modèle BET.

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

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 [106]. Ce volume poreux total 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 [107].

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

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

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

La valeur du volume poreux (0.005042 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 phosphate naturel (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 [107]:

Soit de l'équation de Halsey :

$$t = 3,54 * \left[-5 * \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^{1/3} \quad (32)$$

Soit de l'équation de Harkins-Jura :

$$t = \left[\frac{0.1399}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{0.5} \quad (33)$$

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 l'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 sont tracés sur la figure II.5.

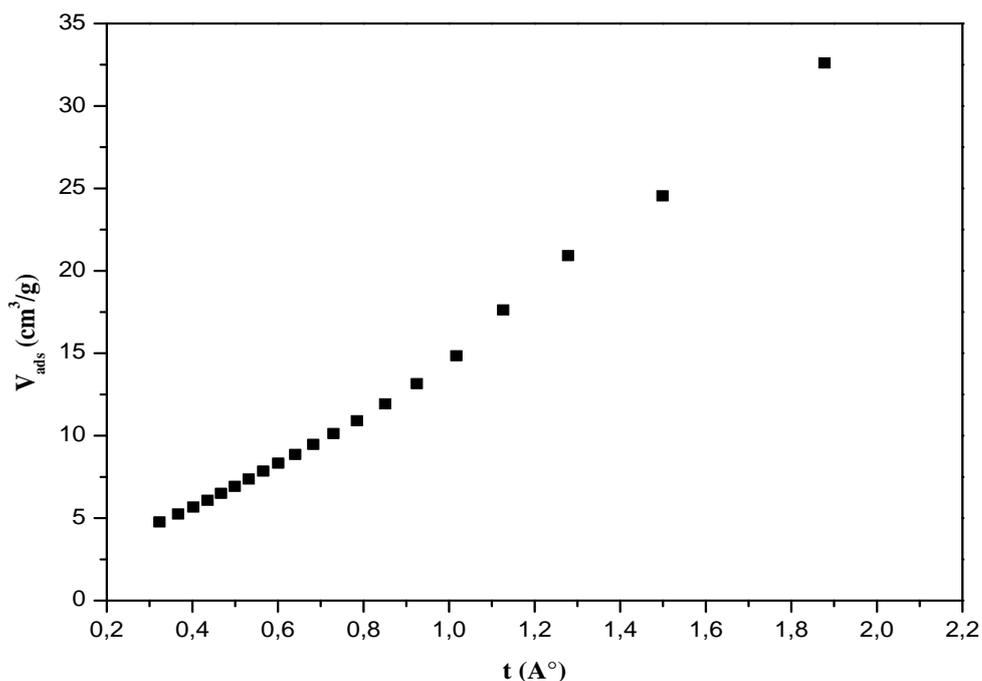


Figure II.5 : Diagramme de t-plot.

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 [108]. 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 Å. 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 porté l'ensemble des valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire donnés par Hakins & Jura.

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

P/P_0	t (Å°)	V_{ads} (cm ³ /g)	P/P_0	t (Å°)	V_{ads} (cm ³ /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.

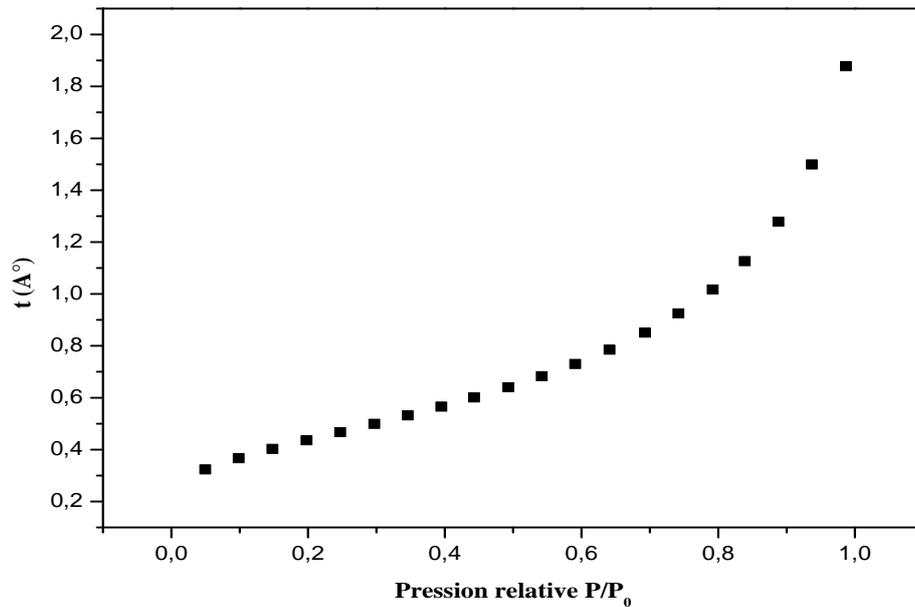


Figure II.6 : Variation de l'épaisseur (t) de la multicouche.

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 fins [106].

II.2 Résultats et discussions des tests d'adsorption

Nous étudierons l'influence de certains paramètres : Temps de contact, la concentration et la température de la solution de Cu^{2+} et la masse de l'adsorbant sur la quantité de Cu^{2+} adsorbée.

Nous nous intéresserons à la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} , ainsi qu'à la modélisation des isothermes d'adsorptions.

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

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Cu^{2+} par notre adsorbant (FF) comme premier paramètre est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre

L'étude a été réalisée pour des concentrations de (20, 40, 60 et 80 mg/L) en Cu^{2+} , les résultats sont représentés sur la figure II.7.

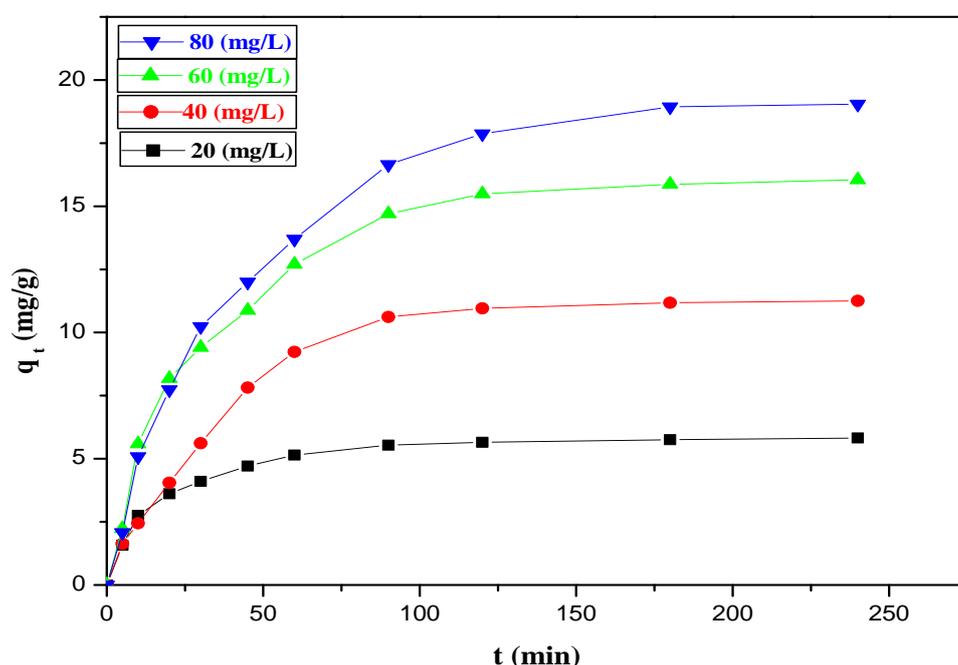


Figure II.7: Evolution de la quantité en Cu^{2+} adsorbé en fonction du temps de contact (pH =6 ; m=0.2g ; ω =300tr/min ; T=20°C).

L'analyse des courbes de la figure II.7, montre que la vitesse d'adsorption des ions Cu^{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 Cu^{2+} adsorbés, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbant pour le reste de nos expériences à 3 heures.

La cinétique d'adsorption rapide observée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition des forces de répulsion entre les ions Cu^{2+} adsorbés et ceux qui se trouvent sur le solide [108].

La quantité de Cu^{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 [109, 110].

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

Nous représentons sur la figure II.8, l'évolution du taux d'élimination de l'adsorbat (Cu^{2+}) en fonction de la concentration de l'adsorbant (phosphate FF).

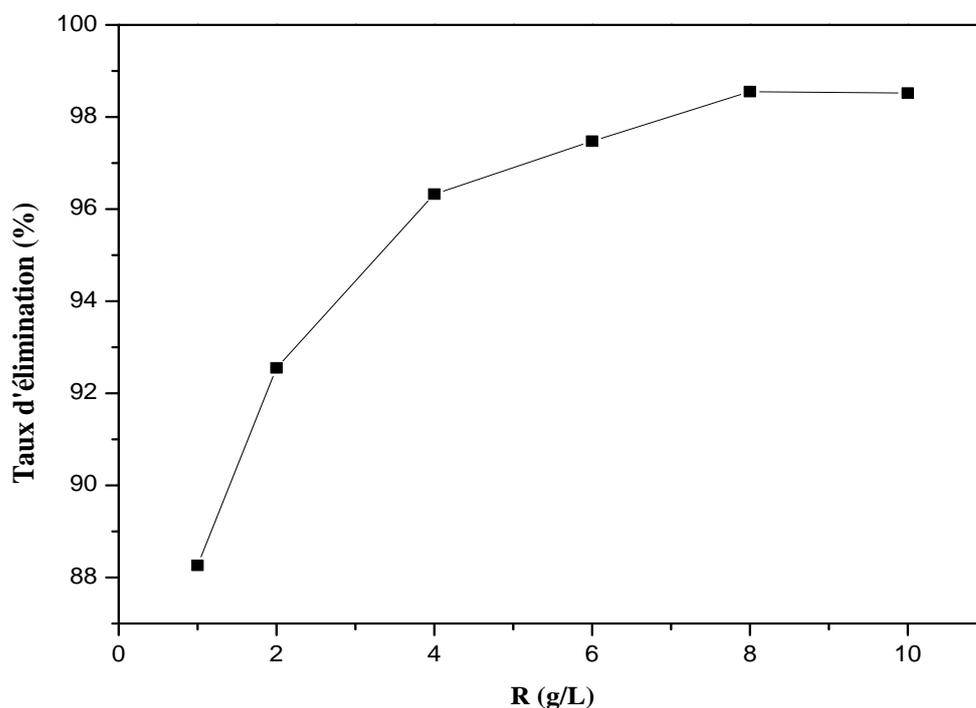


Figure II.8 : Evolution du taux d'élimination des d'ions Cu^{2+} en fonction de la concentration de la suspension de phosphate(R (g/L))

(pH=6 ; ω =300tr/min; T=20°C ; t=180 min ; C_i =40mg/L).

Nous constatons que le pourcentage d'élimination des ions Cu^{2+} augmente au fur et à mesure que la masse de phosphate croît jusqu'à 8 g/L, ensuite elle diminue. Le taux d'élimination maximum (98.5497%) est atteint pour une concentration en phosphate de 8 g/L.

L'augmentation est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs sur l'adsorbant [111]. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse 8 g/L le rendement diminue car l'ajout de phosphate n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite à la formation d'agglomérats.

II.2.3 Influence de la température

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution [112].

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de cuivre adsorbée a été réalisée à différentes températures (20, 30, 40 et 50°C), par la mise en contact de 100 ml de solution de cuivre de concentration initiale de 40 mg/L, à pH = 6, avec une masse d'adsorbant de 0,8g. La vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 300tr/min.

Sur la figure II.9, nous avons représenté la quantité de Cu^{2+} adsorbée en fonction de la température du milieu réactionnel.

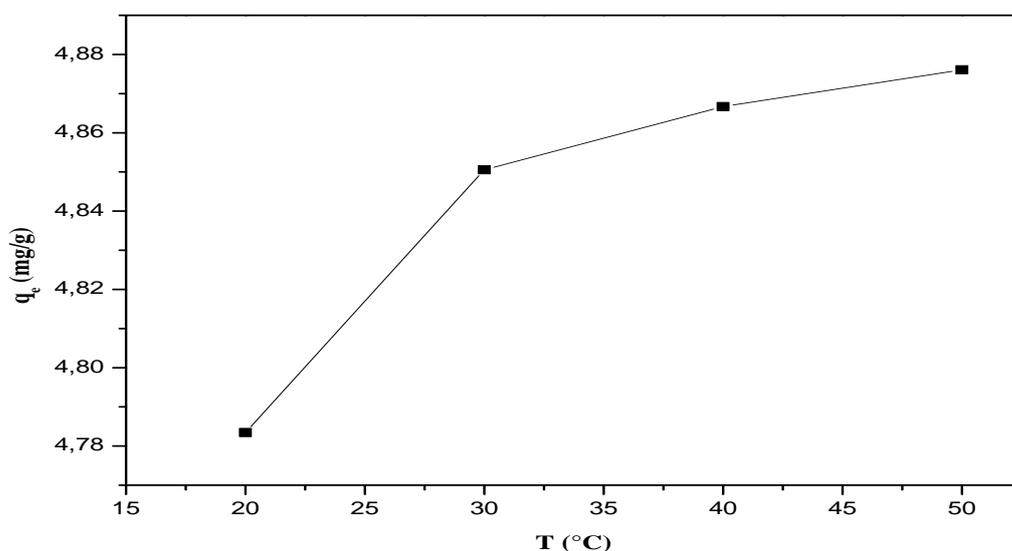


Figure II.9 : Influence de température sur l'adsorption des ions Cu^{2+}
(pH =6 ; m=0.8 g ; ω =300tr/min ; t=180min ; C_i =40 mg/L).

L'augmentation de la quantité de Cu^{2+} adsorbée avec l'accroissement de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique. L'augmentation de la température, accroît la mobilité des ions Cu^{2+} et produit un élargissement des pores dans la structure interne de l'adsorbant. Ceci permet aux ions Cu^{2+} de pénétrer plus loin [113] Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupements fonctionnels à la surface adsorbante et les ions adsorbés, qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat à travers les pores, puisque la diffusion est un processus endothermique [90].

II.2.3.1 Etude thermodynamique

Cette étude permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que la variation de ; l'enthalpie (ΔH°), de l'énergie libre (ΔG°) et de l'entropie (ΔS°), pour l'adsorption des ions Cu^{2+} par le phosphate naturel. Ces paramètres ont été calculés à partir des relations (18, 19, 22 et 23) et les valeurs sont rassemblées dans le tableau II.6:

La constante d'équilibre (K_d) du processus d'adsorption est égale au produit (q_e/C_e). L'enthalpie échangée (ΔH°) pour notre adsorbant est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de ($1/T$), (Figure II.10). ΔG° et ΔS° sont déterminées à partir des équations ci-dessus.

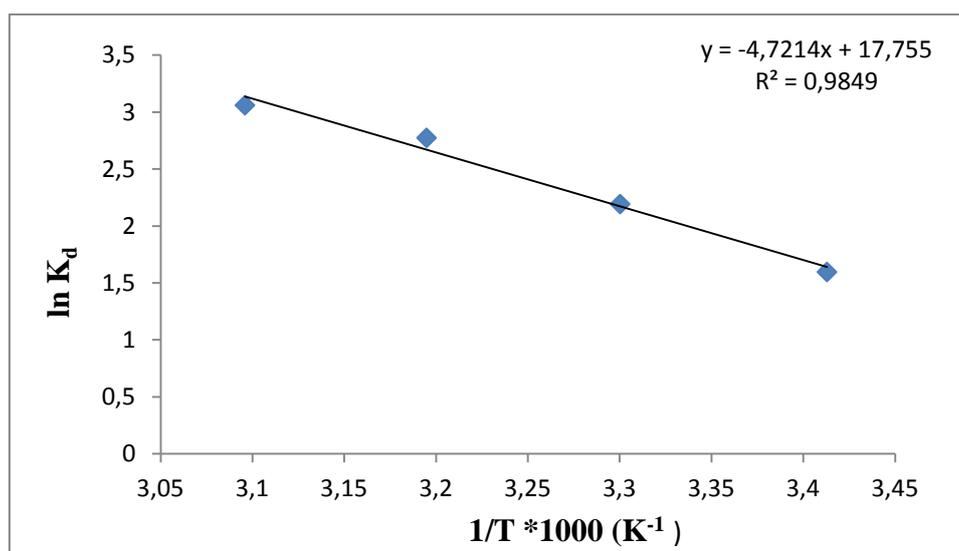


Figure II.10 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$
(pH=6 ; m=0,8g ; $\omega=300\text{tr/min}$; t=300min ; t=180 min ; $C_i = 40\text{mg/L}$).

Tableau II.6: Paramètres thermodynamiques calculés dans l'intervalle de température étudié.

T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K)	ΔG° (kJ/mol)
293	37,60755	142,73	-4,21
303			-5,64
313			-7,07
323			-8,49

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

La valeur de ΔH (37,60755 kJ/mol) est inférieure à 50kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. Cela confirme nos résultats sur l'effet de la température dans l'intervalle de température de 20 à 50°C.

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

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

II.2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Pour l'analyse de nos résultats nous avons utilisé le modèle de Langmuir, Freundlich et le modèle de diffusion interne ou intra- moléculaire.

II.2.4.1 Modèle de Langmuir

La figure II.11 montre la linéarisation des données expérimentales (C_e/q_e) = f(C_e) obtenues lors de l'adsorption des ions de cuivre par le phosphate naturel (FF).

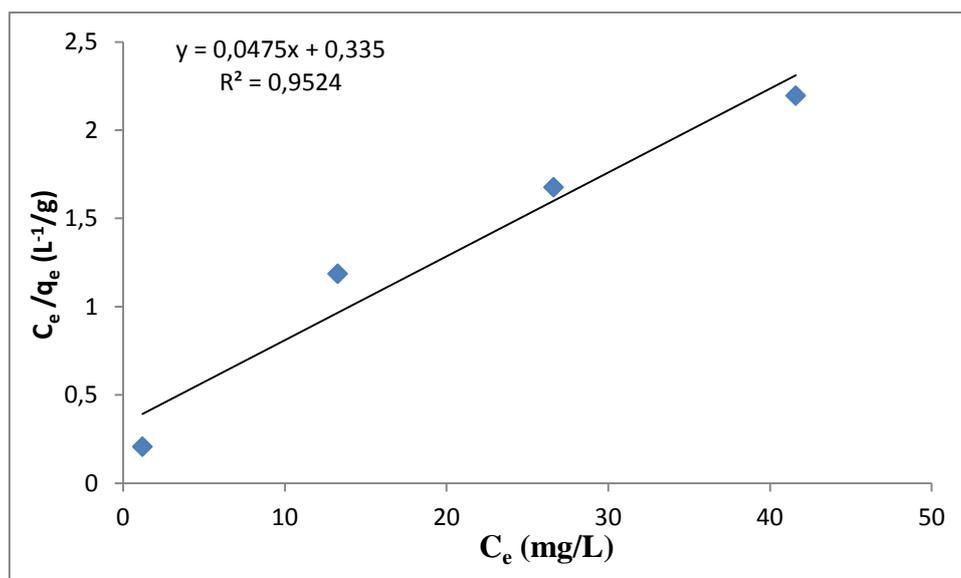


Figure II.11 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir
(pH = 6, m = 0,2 g, T = 20°C, ω = 300tr/min).

Le tableau II.7, rassemble 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 graphe II.11.

Tableau II.7 : 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)	60 (mg/L)	80 (mg/L)	
FF	20	21.0526	0.1418	0,26070	0,1499	0,1052	0,0810	0.9524

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 Cu^{2+} 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 cuivre sur les phosphates naturels est favorable.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad (34)$$

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 [114].

Le tracé des résultats expérimentaux, en utilisant la forme linéarisée de l'équation de Freundlich, c'est-à-dire en portant $(\ln q_e)$ en fonction de $\ln C_e$ a conduit à la figure II.12.

Cette figure nous permet de calculer les constantes de Freundlich K_F et $1/n$.

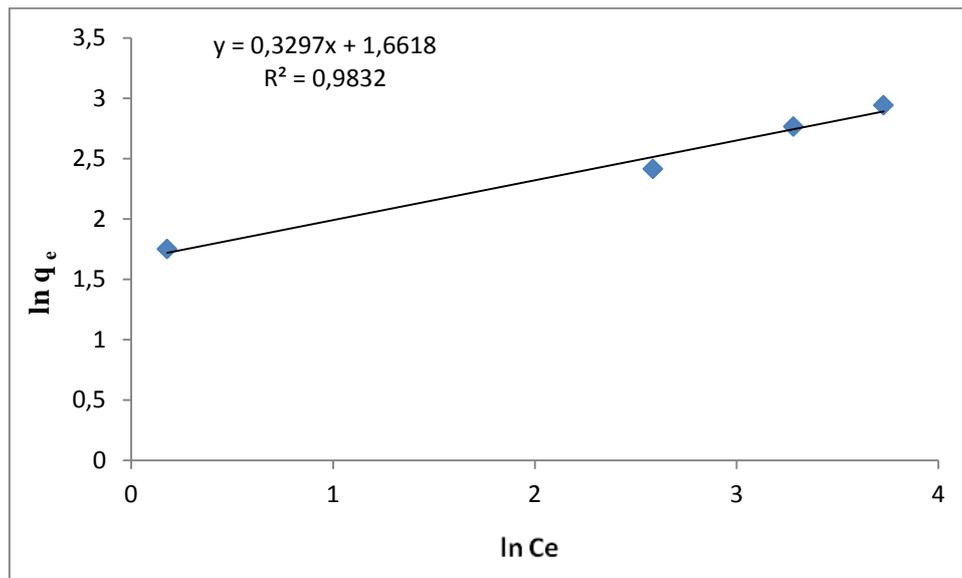


Figure II.12 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich (pH=6 ; m=0.2g ; ω =300tr/min ; T=20°C ;).

Ces résultats ainsi que le coefficient de corrélation sont reportés dans le tableau II.8.

Tableau II.8 : Valeurs des constantes de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	1/n	R^2
FF	20	5.2688	3.0331	0.3297	0.9832

D'après les deux tableaux précédents, on voit que les valeurs obtenues des coefficients de corrélation montrent que l'adsorption est valable pour les deux modèles, mais elle obéit plus au modèle de Freundlich qu'à celui de Langmuir.

L'équation empirique du modèle de Freundlich, tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés. Lorsque $1/n$ est inférieur à l'unité ($1/n = 0,3297$), l'adsorption est favorable, la

capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Le coefficient d'adsorption K_F traduit le pouvoir adsorbant.

II.2.5 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre des ions Cu^{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 ; les modèles cinétiques de premier et de second ordre et le modèle intraparticulaire.

II.2.5.1 Modèle cinétique de premier ordre

La figure II.13 donne les résultats obtenus en utilisant le modèle de premier ordre. Ces résultats concernant les constantes de vitesse K_1 ainsi que les coefficients de corrélation R^2 des droites obtenues et sont consignés dans le tableau II.9.

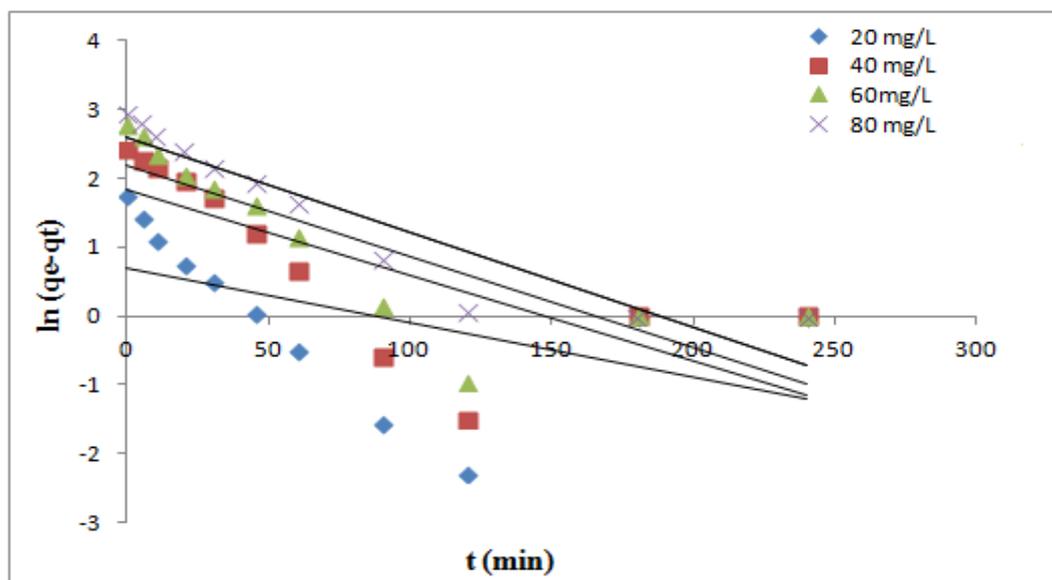


Figure II.13 : Représentation graphique selon le modèle de premier ordre (pH =6 ; m=0.2g ; ω =300tr/min; T=20°C).

Tableau II.9 : Constantes de vitesse K_1 et quantité de Cu^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e).

Adsorbant	Concentration (mg/L)	K_1 (min^{-1})	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	R^2
FF	20	0.0079	5,755639	1.992918	0.2576
	40	0.0125	11,176692	6.316719	0.5517
	60	0.0133	15,871643	9.003379	0.6875
	80	0.0138	18,939313	13.353787	0.8650

D'après ces résultats, on constate que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en ions Cu^{2+} . D'autre part, si on se base sur les coefficients de corrélation R^2 , on peut dire que la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} sur le phosphate (FF) ne montre pas une très bonne linéarité, ce qui signifie que l'adsorption du cuivre sur le phosphate (FF) n'obéit pas au modèle cinétique de premier ordre.

Ainsi, l'écart important entre q_e expérimentale et q_e calculée, nous permet de confirmer que la cinétique d'adsorption n'est pas de premier ordre.

II.2.5.2 Modèle cinétique de second ordre

De même que pour le premier ordre, nous représentons sur la figure II.14, les résultats obtenus en utilisant le modèle de second ordre pour les différentes concentrations initiales.

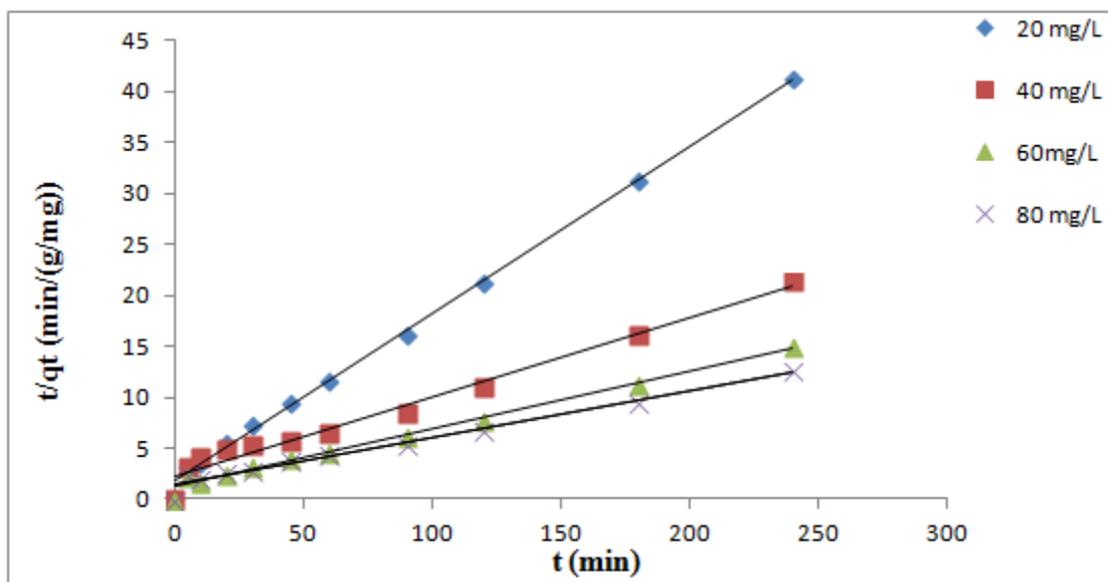


Figure II.14 : Représentation graphique selon le modèle de second ordre
(pH =6 ; m=0.2g ; ω =300tr/min ; T=20°C).

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.10.

Tableau II.10 : Constantes de vitesse K_2 et quantité de Cu^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e).

Adsorbant	Concentration (mg/L)	K_2 (g.mg.min ⁻¹)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	R^2
FF	20	0.01520508	5,755639	6.09013398	0.9973
	40	0.0027075	11,176692	12.8865979	0.9747
	60	0.00268156	15,871643	17.6065338	0.9881
	80	0.00152301	18,939313	21.691974	0.9782

D'après les résultats obtenus, on remarque que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en ions Cu^{2+} .

D'autre part, si on se base sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) qui sont proches de l'unité et les quantités de Cu^{2+} adsorbées à l'équilibre, calculées à l'aide du modèle de second ordre qui sont très proches des valeurs observées expérimentalement, on peut dire que la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} sur les phosphates (FF) montre une bonne linéarité, ce qui signifie que le modèle de deuxième ordre se révèle plus adapté que le modèle de premier ordre, pour l'adsorption des ions Cu^{2+} .

II.2.5.3 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 $t^{0.5}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en Cu^{2+} sont représentés sur la figure II.15. 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 Cu^{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.

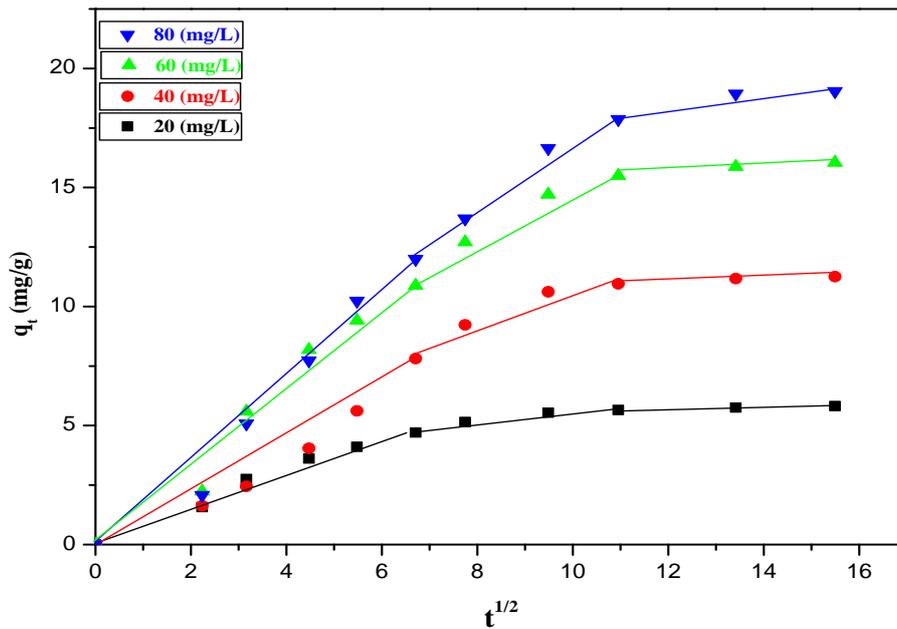


Figure II.15 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour différentes concentrations initiales.
(pH=6 ; m=0,2g ; ω =300 tr/min ; T=20°C).

Ces droites ont permis de calculer les constantes de vitesse correspondant à la diffusion à travers la couche limite (K_{d1}) et à la diffusion intraparticulaire (K_{d2}). Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau II.11.

Tableau II.11: 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	0.7215	0.9807	1.6741	0.91193
	40	1.1559	0.9611	1.9452	0.9203
	60	1.7408	0.9687	2.3491	0.9558
	80	1.9143	0.9731	2.3671	0.9803

Ces résultats montrent que les constantes de vitesse K_{d2} sont supérieures à K_{d1} , ce qui indique que la diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite qui entoure l'adsorbant est celle qui contrôle la cinétique d'adsorption.

II.2.6 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 adsorbant en fonction de leurs concentrations à l'équilibre (C_e), $q_e = f(C_e)$.

II.2.6.1 Type d'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté q_e en fonction de C_e (figure II.16).

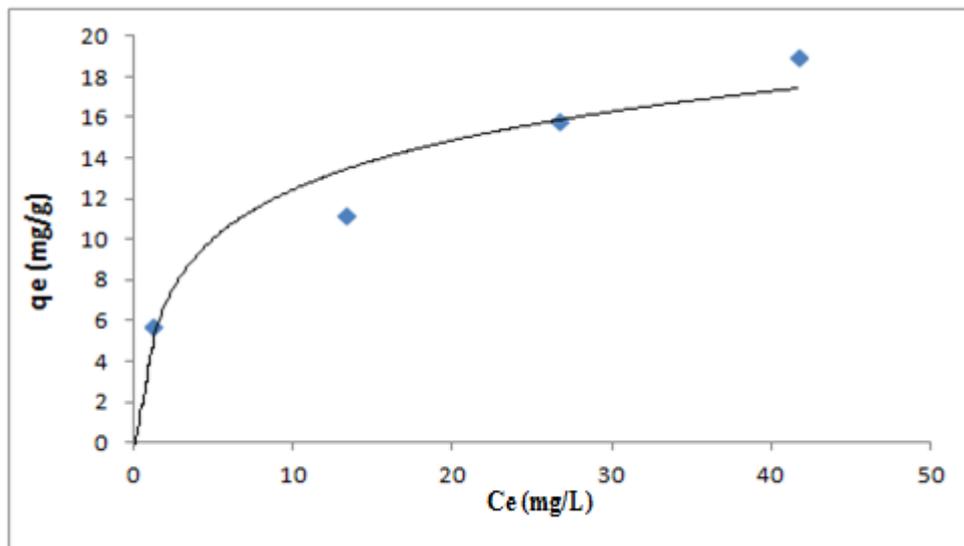


Figure II.16 : Isotherme d'adsorption de Cu^{2+}

(pH=6 ; m=0,2g ; ω = 300 tr/min ; T=20°C ; t=180 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 susceptible de fixer qu'un seul ion Cu^{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 [115-117].

Conclusion générale

Notre étude est portée sur l'élimination du cuivre par des phosphates de Djebel Onk de granulométrie inférieure à 100 μ m, fraction fine (FF). L'objectif visé permet d'une part, de contribuer à la valorisation des matériaux minéraux locaux, à faible concentration en éléments utiles pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants et d'autre part, évaluer l'efficacité de rétention du cuivre sur les phosphates.

L'ensemble des résultats obtenus a montré que :

- L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X, montre qu'il contient de la dolomite comme minéral principal qui peut être responsable de sa coloration (beige) et du carbonate fluoapatite, la fluorapatite, du carbonate hydroxylapatite du quartz et la calcite comme minéraux secondaires.
 - L'analyse par spectrométrie Infrarouge effectuée a mis en évidence plusieurs bandes, en particulier celles attribuables aux carbonates, aux phosphates et aux ions hydroxydes de l'apatite. Les raies caractéristiques des éléments phosphatés ne sont pas très intenses en revanche les raies de la phase dolomitique sont intenses.
 - La mesure texturale par la méthode de B.E.T montre que la forme de l'isotherme d'adsorption-désorption obtenue sur notre adsorbant s'apparente au type II de la classification de l'I.U.P.A.C en raison de l'absence de palier de saturation. La boucle d'hystérésis observée semble qu'elle est de type H₃ qui est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
 - La quantité de Cu²⁺ adsorbée par le phosphate (FF), croît avec l'augmentation de la concentration initiale en Cu²⁺.
 - L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption, situé à 120 minutes.
 - L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption de Cu²⁺ par l'adsorbant a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal en Cu²⁺ (98,5497%).
- Concentration initiale en Cu²⁺ : 40 mg/L ;
 - Concentration de la suspension en phosphate : 8g/l ;
 - Température du milieu réactionnel: 50°C ;

A partir des valeurs expérimentales de la concentration à l'équilibre et de la quantité adsorbée, nous avons pu calculer les différents paramètres des modèles mathématiques (Langmuir et Freundlich) appliqués aux isothermes d'adsorption sur le phosphate. Les résultats obtenus ont révélé une corrélation meilleure entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle de Freundlich, comparativement au modèle de Langmuir

- Le traitement des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation significatif pour le modèle de second ordre, ce qui signifie que l'adsorption est régie par le modèle de second ordre.
- L'étude de l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption, montre que le temps l'équilibre est atteint au bout de 120 minutes.
- L'augmentation de la quantité adsorbée des ions Cu^{2+} avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique.
- La valeur de ΔH° est inférieure à 50 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est 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 perspectives, il serait intéressant de poursuivre ce travail en essayant d'étudier l'influence d'un traitement thermique ou chimique de notre échantillon (phosphate FF), sur la capacité d'adsorption des ions Cu^{2+} ou d'autres polluants aussi bien organiques qu'inorganiques.

Références bibliographiques

- [1]: **A. Özer, H.B. Pirinççi**, «The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, *J. Hazard. Mater. B* 137 849–855 (2006).
- [2]: **N.Hamouda, I.Zouari, A.Gannouni, A.Bellagi**, « elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé », *journal de la Société Chimique de Tunisie*, (2007).
- [3]: **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).
- [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]:**M.A. Farajzadeh, A.B. Monji**, «Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations, *Sep. Purif. Technol.* 38 197–207 (2004).
- [6]:**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).
- [7]: **S, Kennouche**, « Adsorption des acides aminés par les phosphates de calcium carbonatés de gisements de Djebel Onk », *Mémoire de Magister, l'Université de Bejaia*. (2008).
- [8]: **N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNAH, L. LAANAB, Y. AIT ICHOU**, « removal of textile dyes from aqueous solutions by naturel phosphate as new adsorbent » *ScienceDirect EL SEVIER, Desalination* 235, 264-275, (2009).
- [9]: **Gomez del Rio, J.A, Morando, P.J, Cicerone, D.S**, « Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite,Part », *I: batch experiments. J. Environ. Manage.* 71, 169–177, (2004).
- [10] : **KAYSER, H.** *Wied, Ann* 14, 451 (1881).
- [11] : **Chems Eddine CHITOUR**, « *PHYSICO-CHIMIE DES SURFACES* », l'adsorption gaz-solide et liquide-solide, 2ème éd augmentée, office des publications des publications universitaire, Tome 2, (2004).

[12] : **N.BOUGDAH**, « Étude de l'adsorption de micropolluants organique sur la BENTONITE », mémoire de magister, Université de Skikda, (2007).

[13] : **G.Couderc**, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, (2002).

[14]: **H. El bakouri**, « Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N) », Thèse de Doctorat, Université Abdelmalek ESSAADI de Tanger, (2006).

[15]: **J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelly**, « Chimie-physique des phénomènes de surface » 1ère édition, Masson, Paris, (1971).

[16]: **S.E .CHITOUR**, «Chimie des surfaces à la catalyse, 2^{ème} édition, (1981). application aux oxydes et silicates», (1971).

[17]: **D. Timothy Burchell, and al**, « Carbon Materials for Advanced Technologies », First edition, Timothy, Burchell, (1999).

[18]: **P.K.MALIK**, « Dye removal from wast water using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics », J.Haz.Mat, B113 81-82 (2004).

[19] : **F. EDELINE**, « L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie », Ed Cebedoc SPRL, Liege, (1992).

[20] : **Julien REUNGOAT**, « Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).

[21] : **M.A.SLASLI**, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », Thèse de doctorat, Université de Namur, (2002).

[22] : **M.RICHOU**, « Étude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTUROR », thèse de doctorat, Université de Provence, (2007).

[23]: **School of Chemistry**, « Proceeding of the International Symposium on surface Area Determination », University of Bristol, U.K, (1969).

[24]: **F.Stoekli, A.Guillot, A.M.Slasli et D. Hugli-Cleary**, « The Comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons », Carbon 40(3), P.383-388, (2002).

[25]: **I.Fernandez –Morales, MC. Almazan-Almazan, M. PEREZ-Mendoza, M. Domingo-Garcia, et al**, «PET as precursor of microporous carbons: Preparation and characterization. Microporous Mesoporous Mater ». 80(1-3), P.107-115, (2005).

[26] :**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, Université Mohammed V-Agdal Rabat, (2006).

[27]:**I.I.Salam, T. J. Bandoz**, « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », Journal of Colloid and Interface Science 264, 37-312 (2005).

[28] :**M. Bagane**, « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textiles par adsorption », Annale de Chimie, Paris, (2000).

[29] :**S.MESKI**, « comparaison des performances de charbons actifs pour l'adsorption de polluants organique », mémoire de magister, (2007).

[30] : **N.MAUCHE**, « Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur Batch par les plans d'expériences », Thèse de doctorat, Bejaia, (2012).

[31]: **A.Dabrowski, P.Podkoscielny, Z.Hubicki and M. Barczak**, « Chemosphere », 58, P 1049, (2005).

[32] :**N.AKOU**, « Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages de la cote de Bejaïa », Mémoire de magister, Université de Bejaia, (2010).

[33]: **A. Dabrowski et al**, « Adsorption of phenolique compounds by activated carbon a critical review », Chemosphere 58, 1049-1070, (2005).

[34] : **BEKKA.DJEBAR**, « Influence des traitement thermique et chimique sur l'adsorption des polluants organiques sur des rejets de phosphates naturels de Djebel Onk », mémoire de magister, Bejaia, (2012).

[35]: **F.BOUDRAHEM**, « Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé (R.A.F) », mémoire de magister, Université de Bejaïa, (2007).

[36] : **Sophie Lautrette**, « Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N-glycosylation. Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides »

thèse, Limoges, Novembre (2004).

[37]. **J.B. Condon**, «Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption », Pages (1-27), chapitre 1 intitulé« an overview of physisorption », (2006).

[38]. **G. L. Aranovich, M. D. Donohue**, « Journal of colloid and interface science », 200, 273–290 (1998).

[39] : **L.Hassaini,S. Bousba**, « Adsorption d'un polluant organique sur les phosphates naturels de la région de Djebel Onk (Tébessa-Algérie) », Master, université de Bejaia, (2011).

[40] : **Julien REUNGOAT**, « Étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2007).

[41]: **D. Das et Al**, « Removal of CR (VI) from aqueous solution using activated cow dung carbon », journal of colloid and interface science 232235-240, (2000).

[42] **M. Rao et al.**, «Removal of Cr (VI) and Ni (II) from aqueous solutions using bagasse and fly ash», waste Management 22, 821- 830, (2002).

[43]: **M.O.S.O. Kandou**, « Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite en laboratoire du comportement de deux pesticides », Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004).

[44]: **L.Khezamy, A.Chetouani, B.Taouk and R**, «Capart, Powder Technology», 157, P48, (2005).

[45] : **P. Molle**, « Filtres plantes de roseaux, limites hydrauliques et rétention du phosphore », Thèse de Doctorat, Université Montpellier II, (2003).

[46]: **Y. Onal**, «Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot», Journal of Hazardous Materials B1371719-1729 (2006).

[47]: **V.Fierro, V.Tourné-Fernandez, A.Celzard**, « Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Syntesis and textural characterization». Microporous and Mesoporous Materials 92243-250 (2006).

[48]:**A.DERYLO-MARCZWESKA et A.W. MARKWESKI**, « Influence of pH and adsorbate on adsorption of benzene derivatives on activated carbon», Ads. Sci. Tech 174-178 (2000).

[49]: **F.A.Batzias et D.K.Sidiras**, « Dye adsorption by prehydrolysed beech suw dust in batch and fixed-bed systems», bioresource technology 98(2007)1208-1217.pared from waste apricot, Journal of Hazardous Materials B137 1719-1729 (2006).

[50]: **F. BOUDRAHEM**, « Adsorption du plomb et de Cadmium sur des adsorbants issus de déchets solides d'origine végétales », Thèse de Doctorat, Université de Bejaïa, (2012).

[51]: **Y.S.Al. DEGS et AL**, « Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies », Water research 402645-2658 (2006).

[52]: **V.C. Srivastava et Al**, « Adsorptive removed of phenol by begasse fly ash and activated carbon: equilibrium, Kinetics and thermodynamics ». Colloids and surfaces. Physicochem. Eng, Aspect 27289-104 (2006).

[53] : **T. Karthikeyan et al**: « Chromium (VI) adsorption from aqueous solutions by hevea brasilinesis saw dust activated carbon », journal of hazardous materials B124, 192-199, (2005).

[54] : **V. Smirnov**, « Géologie des minéraux utiles », Ed Mir Moscou, (1988).

[55]: **M.BRAJNIKOV.MICHAIL**, « OPERATION UNITAIRE », Volume2, cours: extraction, Absorption et adsorption », INES de chimie industrielle de Bejaïa, (1990).

[56] : **Groupe scientifique sur l'eau**, « plomb » institut national de santé publique du Québec juillet (2003).

[57] : **M.I.D.I. Benedetto**, « dossier SAM, les métaux lourds », Ecole Nationale Supérieurs des Mines de Sains Etienne (1997).

[58]: **M.Yunus pamukoglu, F.Kargi**, « Rémoval of copper (II) ions from aqueous médium by biosorption into powdered waste sludge », process Biochemistry 1048 1047-1054 (2006).

[59]: **M.Machida et Al, colloids and surfaces A**, « Ketics of adsorption and désorption of Pb (II) in aqueous solution on activated carbon by two site adsorption del » physicochem. Eng. Aspects 240 179-186 (2004).

[60]: **A.Namane et Al**, « determination of the adsorption capacity of activated carbon mode from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 », Journal of Hazardous Materials B119 189-194 (2005).

[61] : **P.Duverneuil, B .Fenouillet, C.Chaffot**, « récupérations des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », Lavoisier TEC&DOC, (1997).

[62] : **J.Bourgois, B.Debray et V.Laforest**, « traitements chimiques et physico-chimiques des déchets », technique d'ingénieur N°2070, (2005).

[63] : **N.Choudar, S.Salmi**, « Elimination des ions du cuivre par adsorption sur le grignon d'olive modifié avec l'acide phosphorique », mémoire d'ingénieur, université Bejaia, (2009).

[64]: **J. A.Marinsky, Y.Marcus**, « Ions exchange and solvent extraction », Ed Marcel dekkers, New York, (1997).

[65]: http://fr.wikipedia.org/wiki/Histoire_de_la_production_de_cuivre.

[66]: **Yves Bade**, « Cuivrage électrolytique», Tech de l'ing, M 1605, end (1979).

[67]: **D.KENKEL**, « Cost of illness approach in valuing health for policy: An economic approach. Tolley, Kenkel, Fabien eds. The university Chicago press, (1994).

[68]: www.lenntech.fr/data-perio/Cu.htm.

[69] : **A.DESSART, JODOGNE, J.PAUL**, « chimie minérale, notion de chimie nucléaire », T2, édition (1979).

[70] : <http://educ.csmv.qc.ca/mgrparent/Psi-periodique/29/cuivre.html>.

[71] : <http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/cuivre/39000>.

[72]: **S.R.SHUKIA, R.S.PAI**, « Comparison of Pb (II) uptake by coir and dye located coir fibers in a fixed column », journal of hazardous materiels B125147-153, (2005).

[73] : **Presses Universitaires de France – Comté**, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires bio-adsorptions et oxydation chimiques », (2007).

[74] : **R.GERVY**, « Les phosphates et l'agriculture », Dunod, Paris, (1976).

[75] : **A.G.FISCHER, D.JEROME**, « Geochimistry of minerals Containing Phosphorus, Environmental Phosphorus Handbook'',John Wiley and Sons, New-York, London, Sydney, Toronto, (1973).

[76] : **Mc CLELLAN G.H, LAWVER. J.E**, « Beneficiation of phosphate rock », A state of art review, Minerals Sci Engng, 10, 4, (1978).

[77] : **G.BONEL**, « Contribution à l'étude de la carbonation des apatites », Ann, Chim., 7, p.65 à 88.239, (1972)

- [78] : **D.Mc CONNEL**, « The cristal chemistry of apatite », Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr, 97. p. 240, (1974).
- [79] : **R.A YOUNG**, « Some aspects of crystal structural modelling of biological apatites, in physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêts biologique », C.N.R.S. Paris, p. 21 – 40, (1975).
- [80]: **J.R.LEHR, G.H. Mc CLELLAN, J.P.SMITH, A.W.FRASIER**, «Caractérisation of apatites in commercial phosphate rocks. In Colloque International sur les phosphates minéraux solides. », Toulouse, 16-20, 1967, 2, p. 29-44, (1967).
- [81]: **R.A.GULBRANDSEN**, « Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation », Geoch. Cosmochim. Acta 30, 769 p à 778, (1966).
- [82] : **G.H.Mc CLELLAN, J.R.LEHR**, « Cristal chemical investigation of natural apatites », Amer. Min. 54, (1969).
- [83] : **A.N.BEZZI**, « Gestion de la qualité et valorisation des minerais de phosphate de Bled El Hadba, Djebel Onk- Tébessa », Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Sétif, (2005).
- [84] : **L. D. VISSE**, « Les faciès phosphatés », Revue de l'IFP ; n° spécial, p. 87-98, (1953).
- [85] : **CHABOU-MOSTEFAI S**, « Etude de la série phosphatée tertiaire du Djebel Onk (Algérie) ». Stratigraphie, pétrographie, minéralogie et géochimie. Thèse Université Marseille, 359 p (1987).
- [86] : **LAROUCI M**, « Etude de la caractérisation et de la valorisation du minerai de phosphate sédimentaire du Djebel Onk – Algérie ». Doct. Ing., ESEM Orleans (1988).
- [87] : **R.DUMON**, «Le phosphore et les composés phosphorés. Propriétés. Utilisations », Les objectifs scientifiques de demain, 6, Masson éditeur, Paris, 168 p, (1980).
- [88] : **S. SEBBI, M. ZAHOUILY, H. B. LAZREK**, « Les phosphates : nouvelle famille de atalyseurs très performants », COUAPHOS II, Volume 4, (2006).
- [89] : **Krestou.A, Xenidis. A, Panias .D**, « Mechanism of aqueous uranium (VI) uptake by hydroxyapatite », Miner. Eng. 17, 373–381,(2004).
- [90] : **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).
- [91] : **L.MOSTEFAOUI**, « L'évaluation des réserves globales du phosphate de Djebel Onk par des méthodes géostatiques ». IST. Université Annaba (Algérie), (1997).

[92]: **M HAMDADOU**, « Caractérisation petro-mineralogique et sequentielle du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie) », Thèse de Doct. Es Scienc., ENSG Nancy, (1996).

[93] : **M-D.DUSSERT**, « Les gisements algériens de phosphates de chaux », annales démines, DUNOD, Paris, (1924).

[94] : **N. ABDESLAM**, « Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tébessa- Algérie) sur le procédé de traitement », thèse de Doctorat, (2007).

[95] : **H. SERVAGEAN**, « Historique du phosphate de Djebel Onk ». Rapport interne complexe minier de Djebel Onk, (1965).

[96] : **M. HAMDADOU**, « Regards nouveaux sur les aspects pétro-minéralogiques des phosphates de Djebel Onk, Rev. Ind. Min, LesTechniques, p. 570-537, (1983).

[97] : **M. A. FANTON et D. ANDON**, « Rapport sur la mise en exploitation de Djebel Onk » (1993).

[98] : **SONA.RE.M**, « Rapport sur les travaux de prospection et d'évaluation sur les phosphates dans le district minier de Djebel Onk », (1979).

[99] : **CHAABANI F**, « Les phosphorites de la coupe – type de Fom-Tselja (Metlaoui Tunisie) ». Une série séquentielle à évaporites de paléogène. Thèse 3ème cycle, Univ. Lois Pasteur, Strasbourg, 131 p (1978).

[100]: **SKOOG, W.HOLLER**, « chimie analytique ».

[101]: **C.KITTEL**, « Physique de l'état solide », 7 ème édition, Dunod, Paris, (1998).

[102] : **L.AMIROUCHE**, « étude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des poly-phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, (2011).

[103] : **F.ROUESSAC, A.ROUESSAC**, « méthodes et techniques instrumentales modernes », ANALYSE CHIMIQUE, DUNOD, 6^e édition, Aout, (2007).

[104] : **S.G.DERVEAUX**, « Étude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine », Thèse de Doctorat, l'université de Lyon, (2004).

[105]:**L.Pesant**, « Élaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobile à moteur Diesel », Thèse de Doctorat, l'univirsité de Louis Pasteur, (2005).

[106]:**F.ROUQUEROL, L.LUCIANI, P.LIE WELLYN, R.DENOYEL et J.ROUQUEROL**, « Texture des matériaux pulvérulents ou poreux », Technique de l'Ingénieur P1050.

[107]: **S.KORICHI, A.ELIAS, A.MEFTI**, « characterization of smectite after acid activation xith microwave irradiation », Applied Clay Science 42,432-438, (2009).

[108]: **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).

[109]:**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 Matetials 161, p 753-759, (2009).

[110]:**S.Lowell, J.E.Shields**, « powder surface area and porosity », 3^{ème} Edition, Chapman et Hall (1991).

[111] :**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).

[112]: **S.A.Larson, J.A.Widegren, J.L.Falconer, J.Catal.** 157-611, (1995).

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

[114]: **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).

[115] : **K.Bellir, M.Bencheikh-Lahocine, A-H.Meniai, N.Ghrbi, Desalination.** 185, 111119, (2005).

[116] : **A.Kaya, A.H.Oren**, « adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite », J.Hazardous mat, B 125, 183-189, (2005).

[117] : 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).