

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 H. HADDAD

Melle L. SAAL

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

Option : Analyse

ELIMINATION DU PLOMB PAR ADSORPTION SUR LE PHOSPHATE NATUREL ALGERIEN

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Mme L. AIT BRAHAM	Maitre de conférence A	Présidente
Mme S. HAMOUDI	Maitre Assistant B (U.A.M.B)	Examinatrice
Mr Y. BOUNOURI	Maitre Assistant B (U.A.M.B)	Examineur
Mme Z. BENKHODJA née GRABA	Maitre Assistant A (U.A.M.B)	Encadreur
Mr N.BEZZI,	Maitre de Conférence A (U.A.M.B)	Encadreur

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à rendre grâce à **DIEU** tout puissant, d'être avec nous, de nous avoir donné le courage et la volonté pour accomplir notre tâche.

A nos chers parents, sans eux, nous ne croyons pas y arriver un jour, Merci.

Notre travail a été réalisé au sein du laboratoire de technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université A/MIRA de Bejaia.

Nous tenons à remercier chaleureusement notre encadreur M^{me} **BENKHODJA Zahra** d'avoir accepté d'orienter et aidé a bien mener notre travail, de nous avoir encouragé, soutenu et d'être toujours présente, nous avons particulièrement apprécié le soutien moral, les précieux conseils et les incessants encouragements quand on savait plus avancer.

Nos remerciements s'adressent également à notre Promoteur Mr **BEZZI A. Nacer** pour les efforts fournis pour mener à bien ce travail, nous avons particulièrement apprécié le soutien qu'il a pu nous apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'il a mis à notre disposition, nous le remercions aussi de nous avoir consacré de son temps.

Nos remerciements s'adressent également à M^{me} **AIT BRAHEM leila**, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nos remerciements vont également à Monsieur **BOUNOURI Yacine, HAMOUDI Souaad** tous les deux Maitre assistant, à l'université A. MIRA de Bejaïa, d'avoir acceptés de juger notre travail.

Nous remercions également Messieurs **MARRAH** et **SAOU**, d'avoir mis a notre disposition le matériel le plus important pour l'accomplissement de notre étude (S.A.A) et de nous avoir consacré de leurs temps, à la technicienne du laboratoire **ST Nassima** pour nous avoir assuré de l'eau distillé et à tout le personnel du laboratoire de chimie.

Nous exprimons notre sincère gratitude et remerciements à Mrs **DJERROUDI** et **AMRI** pour leur soutien moral et leurs précieux conseils.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail a mes très chers parents, sans eux je suis personne, c'est le reflet de votre amour et confiance en moi que je puise la force et le courage pour faire mieux. Pour toi papa, pour toi maman, fontaine d'amour et d'affection, symbole de ma gratitude, de ma reconnaissance, quoi que je puisse dire, je ne saurai vous rendre hommage, que Dieu vous préserve de tout malheur.

Pour ceux avec qui j'ai partagé ma belle enfance ensemble par le sentiment de fraternité, d'amour, d'innocence, de soutien, pour toi RYNAS, mon adorable et unique frère, pour vous chers sœurs, HANA, LYDIA et ANISA.

A très cher Baziz, la personne avec laquelle j'ai partagé mes soucis, mes craintes mes faiblesses et qui ma aidé a surmonté mes difficultés, a la personne avec qui j'ai passé les meilleur moments de ma vie, a la personne qui ma appris d'être sage.

A mon oncle A. Nour, pour ces incessants encouragements et conseils, et à toute sa famille.

A mes grands parents, que Dieu les garde en bonne santé.

Pour celles avec qui j'ai partagé le bon et le mauvais, mes amis(es) : *sabiha, zahia, kahina, hanane, lamia, dihia, naima, zina, jiji.*

A mes cousins et cousines, tantes et oncles, et à toute ma grande famille.

A tous ce qui croit en moi, qu'ils trouvent l'expression de ma reconnaissance.

A tous mes amies et à toute la promotion de chimie 2011/2012.

*K*ahina

LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

Caractères Grecs

α		Pente de la droite transformée BET.
β		Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
δ		Coefficient d'affinité de la vapeur.
σ		Tension superficielle de l'adsorption.
σ_0		Tension superficielle à la surface recouverte de soluté.
Γ	mol/cm ²	Concentration superficielle.
ΔG	J/mol	Variation de l'enthalpie libre.
ΔG^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.
W	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 colorant dans le surnageant à l'équilibre.
C_i	mg/l	Concentration initiale du colorant.
C_t	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t.
d	Å	la distance entre deux plans cristallographiques (distance inter- réticulaire hkl).
DCO	g/l	demande chimique en oxygène.
E_A	kJ	Energie d'attraction des molécules d'eau.
E_C	kJ	Energie de cohésion interfeuillet
% 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	cm ³ /g	Coefficient de distribution.
K_D	mg .g ⁻¹ .min ^{-1/2}	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
K_F		Coefficient de Freundlich.
K_f	cm.s ⁻¹	Coefficient de diffusion externe.
K_L	l/mg	Constante de Langmuir caractéristique.

K_1	min^{-1}	Constante de vitesse du premier ordre.
K_2	$\text{mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$	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 du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre.
q_m	mg/g	Capacité maximale d'adsorption.
q_t	mg/g	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t .
R	J/mol.K	Constante des gaz parfait.
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

CI	Color Index.
DRX	Diffraction des Rayons X.
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier.
BET	Brunauer Emmett et Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry).
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
UV	Ultra – Violet
CEE	communauté économique européenne

LISTE DES FIGURES

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : THÉORIES D'ADSORPTION

Figure 1 :	Classification des isothermes par Giles et al.	10
Figure 2 :	Classification des isothermes D'adsorption selon l'I.U.P.A.C.....	12
Figure 3 :	Mécanisme de diffusion de l'adsorbât vers l'adsorbant : 1- Diffusion externe ; 2- Diffusion interne (dans les pores) ; 3-Diffusion de surface (adsorption)	14
Figure 4 :	Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D)	15
Figure 5 :	Zones d'adsorption dans les pores de la classification I.U.P.A.C	16
Figure 6 :	Représentation des typologies de surface	17
Figure 7 :	Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire de la surface du solide.....	19
Figure 8 :	Variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de $t^{1/2}$, $pH_0 = 6.5$; $T=30^{\circ}C$; $C_0=100$ mg/l ; [suspension] pour ACL et BFA=10 g/L ; [suspension] pour ACC=12 g/l.....	25

CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES PHOSPHATES

Figure 9 :	Structure de l'apatite.....	33
Figure 10 :	Répartition des gisements potentiels de phosphate dans le monde	38
Figure 11 :	Situation géographique des gisements de Djebel Onk	40

PARTIE II : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE I: MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

- Figure 12 :** Principe de l'absorption atomique d'un appareil commercial d'absorption atomique monofaisceau ; **1 :** source (lampe spectrale); **2 :** flamme du brûleur ; **3 :** monochromateur à réseau ; **4 :** détecteur (photomultiplicateur).....60
- Figure 13 :** Schéma représentant le principe de la diffraction63
- Figure 14 :** Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques63
- Figure 15 :** Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier. a) Interféromètre de Michelson avec, quelques détails au niveau de la séparatrice; b) diagramme optique d'un spectrophotomètre à simple faisceau (dessin du modèle 8 300 de la société Shimadzu).....65
- Figure 16 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption69
- Figure 17 :** Représentation des courbes d'étalonnage déterminées à différents pH.....70

CHAPITRE II : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Figure 18.a :** Diffractogramme de RX des échantillons FF, FIF, FIG..... 74
- Figure 18.b :** Diffractogramme de RX des échantillons FF et FFT650°C..... 76
- Figure 19.a :** Spectres IR des échantillons FF, FIF et FIG 77
- Figure 19.b :** Spectres IR des échantillons de phosphates traités à thermiquement 650 et 750°
..... 78
- Figure 20.a :** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la fraction fine (FF) 80
- Figure 20.b :** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la fraction intermédiaire grossière (FIG)81
- Figure 21 :** Isothermes d'adsorption d'azote pour les fractions (FF et FIG) 82

Figure 22.a :	Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur la fraction fine (FF).....	83
Figure 22.b :	Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur la fraction intermédiaire grossière (FIG)	83
Figure 23 :	Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur les deux fractions phosphatées	84
Figure 24 :	Diagramme t-plot pour la FF	87
Figure 25 :	Variation de l'épaisseur t de la multicouche pour la FF.....	89
Figure 26.a :	Micrographies au MEB du phosphate FF.....	90
Figure 26.b :	Micrographies au MEB du phosphate FIF	90
Figure 26.c :	Micrographies au MEB du phosphate FIG.....	91
Figure 26.d :	Micrographies au MEB du phosphate FF traité a 650 °C et 750 °C	91
Figure 27.a :	Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par FF en fonction du temps de contact (pH=6; m=1g ; T=20°C ; w=300 tr/min	93
Figure 27.b :	Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par la FIF en fonction du temps de contact (pH =6 ; m = 1 g ; T=20°C ; w = 300 tr/ min)	94
Figure 27.c :	Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par la FIG en fonction du temps de contact (pH =6 ; m = 1 g ; T=20°C ; w = 300 tr/ min)	94
Figure 28 :	Effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur la quantité adsorbée (pH= 6 ; m= 1g ; T= 20°C ; w=300tr/min ; t=240min)	95
Figure 29.a :	Taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la granulométrie pour la concentration en Pb^{2+} ($C_i = 20$ mg/l ; pH=6 ; m=1g ; T=20°C ; w=300 tr/min).....	96
Figure 29.b :	Taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la granulométrie pour la concentration en Pb^{2+} ($C_i = 40$ mg/l ; pH=6 ; m=1g ; T=20°C ; w=300 tr/min).....	96
Figure 29.c :	Taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la granulométrie pour la concentration en Pb^{2+} ($C_i = 60$ mg/l ; pH=6 ; m=1g ; T=20°C ; w=300 tr/min).....	97

Figure 30 : Influence de la concentration de phosphate (R g/l) pour les différentes granulométries sur la quantité Pb^{2+} adsorbée ($C_i = 60$ mg/l ; pH=6; T=20°C ; w=300 tr/min).....	98
Figure 31 : Influence du pH sur l'adsorption de Pb^{2+} par les différentes fractions de phosphates ($C_i = 60$ mg/l ; m =0,2g ; w =300 tr/min ; T= 20°C).....	99
Figure 32 : Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur tous les adsorbants (m=0,2g ; pH=6 ; w =300 tr/min ; T= 20°C).....	101
Figure 33 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir FF (pH= 6; m = 1 g; T = 20°C ; w = 300 tr/min ; $C_i = 60$ mg/l).....	102
Figure 34 : Transformés de Freundlich pour les différentes fractions de phosphates (m =1g; T= 20°C; pH=6; w =300 tr/min).....	103
Figure 35 : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la (FF) (pH=6 ; m= 1g ; T=20°C ; w=300tr/min)	105
Figure 36 : Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour la (FF) (pH=6 ; m = 1g ; T=20°C ; w=300tr/min)	106
Figure 37 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations initiales pour la FF (pH=6 ; m=0,1g ; T=20°C ; w=300tr/min.	107
Figure 38 : Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par FF, FFT650 et FFT750 en fonction du temps de contact (pH=6 ; m=0,1g ; T=20°C ; w=300 tr/min).....	108
Figure 39. L'influence du traitement thermique sur la quantité de Pb^{2+} adsorbée ($C_i = 60$ mg/l ; pH=6; T=20°C ; w=300 tr/min).....	109
Figure 40 : Influence du pH sur l'adsorption de Pb^{2+} par la FF et la FFT650 ($C_i = 60$ mg/l ; m =2g ; w =300 tr/min ; T= 20°C).....	110

Figure 41 : Évolution du taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la concentration de la suspension de phosphate FF et FFT650 (pH = 6 ; T= 20°C ; w=300tr/min ; $C_i = 60mg/l$; t=240min).....	111
Figure 42 : Influence de la température sur l'adsorption de Pb^{2+} pour FF et FFT650 (pH = 6 ; m=1 g ; w=300tr/min ; t=240min).....	112
Figure 43.a : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour la FF non traitée (pH= 6 ; m= 2 g; w=300tr/min ; $C_i= 60 mg/l$; t=240min)	114
Figure 43.b : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour FFT650°C (pH= 6 ; m= 2g; w=300tr/min ; $C_i=60mg/l$; t=120min)	114

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE CHAPITRE I : THÉORIES D'ADSORPTION

Tableau 1 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	9
--	---

CHAPITRE III : GÉNÉRALITÉS SUR LE PLOMB

Tableau 2 : Quelques propriétés physiques et chimiques du plomb.	46
Tableau 3 : Caractéristique de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées.	53
Tableau 4 : Résumé des normes et recommandations.	54
Tableau 5 : Quelques propriétés physiques et chimiques de $Pb(NO_3)_2$	59

PARTIE II : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE CHAPITRE I : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Tableau 6 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.	60
---	----

CHAPITRE II : DISCUSSION DES RÉSULTATS

Tableau 7 : Composition des phosphates de différentes granulométries	74
Tableau 8 : Composition des phosphates fraction fines et fines traités à 650°C. 75	
Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR des échantillons étudiés ...	77
Tableau 10 : Données du modèle BET pour les deux adsorbants.	82
Tableau 11 : Volume poreux total et surface spécifique des deux adsorbants.....	84
Tableau 12 : valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.	86
Tableau 13 : Taux d'élimination des ions Pb^{2+} par les différentes fractions granulométriques pour des concentrations en Pb^{2+} de 20, 40 et 60 mg/l.	95
Tableau 14 : Valeurs des constantes de Langmuir.	100
Tableau 15 : Valeur de constante de Freundlich.....	101
Tableau 16 : Constantes de vitesse k_1 et quantités de Pb^{2+} adsorbées à l'équilibre (q_e) sur la FF.....	102
Tableau 17 : Constante de vitesse k_2 et quantité adsorbée de Pb^{2+} à l'équilibre (q_e) du Pb^{2+} sur la FF.....	116
Tableau 18 : Récapitulatif des valeurs d'enthalpie, d'entropie et d'énergie libre calculées dans l'intervalle de température étudié	112

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE1

PARTIE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : THÉORIE DE L'ADSORPTION

I.1	Introduction	6
I.2	Les différents types d'adsorption	7
I.2.1	Adsorption physique (physisorption)	7
I.2.1.1	Adsorption physique non spécifique	7
I.2.1.2	Adsorption physique spécifique	8
I.2.2	Adsorption chimique (chimisorption)	8
I.3	Classification des isothermes d'adsorption	9
I.3.1	Classification selon Giles	10
I.3.1.1	L'isotherme convexe de type S	10
I.3.1.2	L'isotherme concave de type L	11
I.3.1.3	L'isotherme de type H.....	11
I.3.1.4	L'isotherme linéaire de type C	11
I.3.2	Classification selon l'I.U.P.A.C	12
I.3.2.1	Les isothermes d'adsorption de type I.....	12
I.3.2.2	Les isothermes d'adsorption de type II.....	13
I.3.2.3	Les isothermes d'adsorption de type III	13
I.3.2.4	Les isothermes d'adsorption de type IV	13
I.3.2.5	Les isothermes d'adsorption de type V	13

I.3.2.6	Les isothermes d'adsorption de type VI.....	14
I.4	Le mécanisme d'adsorption.....	14
I.5	Classification de la porosité.....	15
I.6	La surface spécifique des adsorbants.....	16
I.7	Typologie des surfaces des adsorbants.....	16
I.8	Facteurs influents sur l'adsorption	17
I.9	Modélisation de l'adsorption.....	18
I.9.1	Le modèle de <i>Langmuir</i>	18
I.9.2	Le modèle de <i>Freundlich</i>	20
I.9.3	Autres modèles	22
I.10	Cinétique d'adsorption	22
I.10.1	Modèles basés sur la réaction	22
I.10.1.1	Cinétique de premier ordre	22
I.10.1.2	Cinétique de second ordre	23
I.10.2	Modèles basés sur la diffusion.....	24
I.10.2.1	Modèle de diffusion externe	24
I.10.2.2	Modèle de diffusion interne ou intra particulaire	24
I.11	Etude thermodynamique.....	25

CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES MINÉRAIS DE PHOSPHATE

II.1	Historique.....	29
II.2	Origine des gisements de phosphates.....	29

II.3	Conditions géologiques de formation des gisements phosphatés	30
II.4	Principales caractéristiques des phosphates naturels	30
II.4.1	Caractéristiques Minéralogiques	30
II.4.1.1	Les apatites	31
II.4.1.2	Les minéraux de la gangue	32
	<input type="checkbox"/> Apatites sédimentaires	32
	<input type="checkbox"/> Apatites magmatiques ou ignées	32
II.5	Caractéristiques Pétrographiques	32
II.6	Caractéristiques morphologiques	34
II.7	Chimie des phosphates	36
II.8	Domaines d'utilisation	36
II.9	Les gisements de phosphate dans le monde	37
II.10	Les phosphates Algériens (Djebel Onk)	39
II.10.1	Aperçu géologique	39
II.10.2	Situation géographique	39
II.10.3	Origine et formation des phosphates de Djebel Onk	41
II.10.4	Caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et chimiques des minerais de djebel Onk	42

CHAPITRE III : GÉNÉRALITÉS SUR LE PLOMB

III.1	Introduction	44
III.2	Définition et Propriétés physiques et chimiques	44
III.2.1	Définition	44
III.2.2	Propriétés physique et chimique du plomb	45

III.3 Sources de plomb.....	46
III.3.1 Sources naturelles	46
III.3.2 Sources anthropogéniques	46
III.4 Les différentes formes.....	47
III.5 Extraction plomb et procédé de fabrication	47
III.6 Utilisations	48
III.7 Toxicité du plomb.....	49
III.7.1 Toxicité sur la santé humaine	49
III.7.1.1 Toxicité aiguë.....	50
III.7.1.2 Toxicité chronique	50
III .7.2 Impact sur l'environnement	51
III.8 Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents	51
III.9 Normes de rejets industriels.....	52

PARTIE II : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

I.2 Matériels et Réactifs	57
I.2.1 Matériels utilisés.....	57
I.2.2 Produits chimiques	58
I.2.3 Adsorbant.....	58
I.2.4 Adsorbat.....	58
I.3 Préparation et caractérisation physico-chimiques de l'adsorbant.....	59

I.3.1	Préparation des différentes fractions granulométriques	59
I.4	Méthodes de caractérisation	60
I.4.1	Spectrophotométrie d'adsorption atomique (S.A.A).....	60
I.4.1.1.	Dosage par absorption atomique	62
I.4.2	Diffraction des rayons X (DRX)	62
I.4.3	Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	64
I.4.4	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	64
I.4.4.1	Principe de fonctionnement	65
I.4.5	Mesures texturales (Méthode B.E.T).....	66
I.4.5.1	Technique expérimentale.....	68
I.5	Application des phosphates naturels dans l'adsorption du nitrate de plomb.....	68
I.5.1	Paramètres étudiés	68
I.5.2	Préparation des solutions	69
I.5.3	Protocole expérimental	69
I.5.4	Méthode de dosage	70
I.5.4.1	Préparation des solutions étalons.....	70
I.5.4.2	Calcul de la quantité adsorbée à l'instant t (q_t).....	71
I.5.4	Détermination du taux de plomb éliminé (% élim).....	71

CHAPITRE II : DISCUSSION DES RÉSULTATS

II.1	Caractérisation physico-chimique des adsorbants.....	74
II.1.1	Analyse minéralogique par la diffraction des rayons x (DRX).....	74

II.1.2	Analyses par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	76
II.1.3	Mesures texturales (B.E.T).....	78
II.1.3.1	Isothermes d'adsorption d'azote à (77,35 K)	78
II.1.3.2	Détermination de la surface spécifique	80
II.1.3.3	Détermination du volume poreux total et de la surface spécifique	84
II.1.3.4	Etude de la porosité	84
II.1.4	Observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB).....	87
II.2	Résultats et discussions des tests d'adsorption	90
II.2.1	Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de Pb^{2+}	90
II.2.1.1	Influence du temps de contact et de la concentration initiale en ions Pb^{2+}	90
II.2.1.2	Étude de l'influence de la concentration initiale	93
II.2.1.3	Influence de la granulométrie du phosphate sur le taux d'élimination de Pb^{2+} adsorbée	93
II.2.1.4	Influence de la concentration en phosphate R (g/l) sur la quantité de Pb^{2+} adsorbée	95
II.2.1.5	Influence du pH.....	96
II.2.2	Isothermes d'adsorption	98
II.2.2.1	Type d'isotherme d'adsorption	98
II.2.3	Modélisation des isothermes d'adsorption	99
II.2.3.1	Modèle de Langmuir	99
II.2.3.2	Modèle de Freundlich.....	100
II.2.4.	Modélisation de la cinétique d'adsorption	101
II.2.4.1.	Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren).....	102
II.2.4.2.	Modèle cinétique de second ordre.....	103

II.2.4.3	Modèle de diffusion interne (intra-particulaire).....	104
II.2.5	Étude de l'influence du traitement thermique sur la capacité d'adsorption de Pb^{2+} sur FF	105
II.2.5.1	Étude de l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption	105
II. 2.5.4	Étude de l'influence du pH sur la quantité adsorbée.....	107
II.2.5.5	Etude de l'influence de la concentration en phosphate R (g/l) sur le taux d'élimination de Pb^{2+}	107
II.2.5.6	Influence de la température	108
II.2.6	Étude thermodynamique	110
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		112
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		

«Eau!...tu n'est pas nécessaire à la vie, tu est la vie...

Tu est la plus grande richesse qui soit au monde, et tu est aussi la plus délicate...»

Antoine de Saint-Exupéry («terre des hommes», Gallimard 1939)

*I*NTRODUCTION

GÉNÉRALE

La recherche des hôtes matrices 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 ont été 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 qui est du essentiellement à ses procédés de fabrication et il est par conséquent loin de répondre aux nouvelles exigences en matière de protection de l'environnement. 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, la zéolite [1] et les phosphates [2].

Il est bien connu que 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 technologie moderne de valorisation de ce type de matériau [2]. Dans ce cadre, nous nous sommes proposés de lancer des essais d'adsorption du plomb par des phosphates naturels algériens de la région de djebel - Onk (Tébessa). Les objectifs que nous avons fixé 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 de ce polluant à la protection de l'environnement.

Notre étude consiste en une série d'essais d'adsorption de plomb en solution. Le choix de cet élément a été motivé par son caractère nocif aussi bien pour l'environnement que pour l'homme regroupé sous le terme de saturnisme.

Nous nous sommes donc intéressés à l'influence de différents paramètres sur la quantité de plomb adsorbé :

- ✓ Granulométrie du phosphate;
- ✓ Température, pH et concentration de la solution de plomb;

Ce travail est subdivisé en deux parties :

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

- Le premier chapitre traite de la théorie de l'adsorption ;
- Le second est consacré à la structure, morphologie, pétrographie ainsi que l'utilisation des phosphates, un aperçu sur les phosphates algériens (le phosphate de Djebel Onk) ;
- Nous donnons dans le troisième chapitre des généralités sur le plomb et ses composés ainsi que leurs procédés d'élimination.

Partie II : Elle comporte deux chapitres :

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

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

- La caractérisation des phosphates de différentes granulométries :
 - La diffraction aux rayons X (DRX) ;
 - La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF) ;
 - L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).
- L'adsorption du plomb par des phosphates de différentes granulométries.

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



BIBLIOGRAPHIQUE



THÉORIE DE
L'ADSORPTION

I.1 Introduction

Le choix d'une filière de décontamination dépend de plusieurs facteurs. Les plus importants d'après les études effectuées dans ce domaine [3] sont les contraintes techniques et économiques. Pour ces raisons nous avons choisi d'adopter une solution au problème de contamination des ressources hydriques par les métaux lourds en appliquant une technique physico-chimique de dépollution à savoir l'adsorption. Cette dernière ne vise pas à détruire les polluants, mais bien au contraire, à les contenir et à les enfermer dans le milieu naturel avec des doses rationnelles en réduisant ainsi le risque de contamination de l'écosystème aquatique par lessivage [4].

Le terme *adsorption* est utilisé pour désigner une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'*absorption* ou d'insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat et le support est appelé substrat ou adsorbant [4]. Elle peut se produire sur la matière organique (charbon actif), les argiles, les carbonates, les oxydes et hydroxydes de fer, et dans une moindre mesure, sur des minéraux primaires du sol (la silice, les phosphates) [5].

Le terme générique « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre une phase liquide et des surfaces solides. L'adsorption est donc la rétention à la surface des adsorbants, de molécules ou ions présents dans la phase aqueuse [5].

Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les quantités adsorbées quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et de la concentration [6].

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

- *Régime statique (Bath equilibration)* : qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant les métaux lourds jusqu'à l'équilibre, ensuite sur la centrifugation de cette suspension.

- *Régime dynamique (Flow equilibration)* : dans ce cas, on mesure après passage de la solution de métaux lourds à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant [4].

I.2 Les différents types d'adsorption

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant /adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique [7].

I.2.1 Adsorption physique (physisorption)

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

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Elles sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface ou dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithes). Les molécules ioniques (cations ou anions) peuvent être spécifiquement ou non spécifiquement adsorbées sur les adsorbants qui présentent des groupements de surface. La distinction entre l'adsorption spécifique et non spécifique est basée sur la nature de la réaction d'adsorption et sur l'existence d'un contact direct ou non entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante [8, 9].

I.2.1.1 Adsorption physique non spécifique

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de type électrostatique. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe « outer-sphere », soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de

sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale, ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. On peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant : Pb^{+2} (0.12 nm) > Cd^{+2} (0.097 nm) > Zn^{+2} (0.074 nm) > Cu^{+2} (0.072 nm) [9, 10].

I.2.1.2 Adsorption physique spécifique

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques ou covalentes, et les complexes formés sont de type "inner-sphere".

Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique) [5, 11].

I.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est essentiellement le résultat de l'établissement de liaisons de type ioniques qui s'établissent entre les cations (ou anions) et les charges négatives (ou positives) de la surface des matériaux adsorbants. L'ion ou l'atome ainsi fixé se situe à une distance très rapprochée de la surface du solide, et l'on tend à le considérer comme appartenant au solide. Cette situation confère à ce type d'adsorption spécifique une énergie élevée et le phénomène n'est plus réversible du point de vue thermodynamique. Il est ainsi fait référence à une adsorption spécifique de haute affinité (énergie supérieure à 50 kJ mol^{-1}) [5].

Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau 1 [7]:

Tableau 1. Différence entre adsorption chimique et adsorption physique [7].

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

I.3 Classification des isothermes d'adsorption

On peut classer les isothermes d'adsorption selon deux catégories, les plus connues sont:

I.3.1 Classification selon Giles

L'évolution des quantités adsorbées en fonction de la concentration à l'équilibre diffère selon la nature structurale des solides, si bien qu'en 1974, Giles et al. [12] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en solution aqueuse. Quatre classes principales appelées **S**, **L**, **H**, **C**, basées sur la forme de la partie initiale [13] de la fonction $Q_e = K C_e$ [4] de l'isotherme ont été répertoriées (Figure 1).

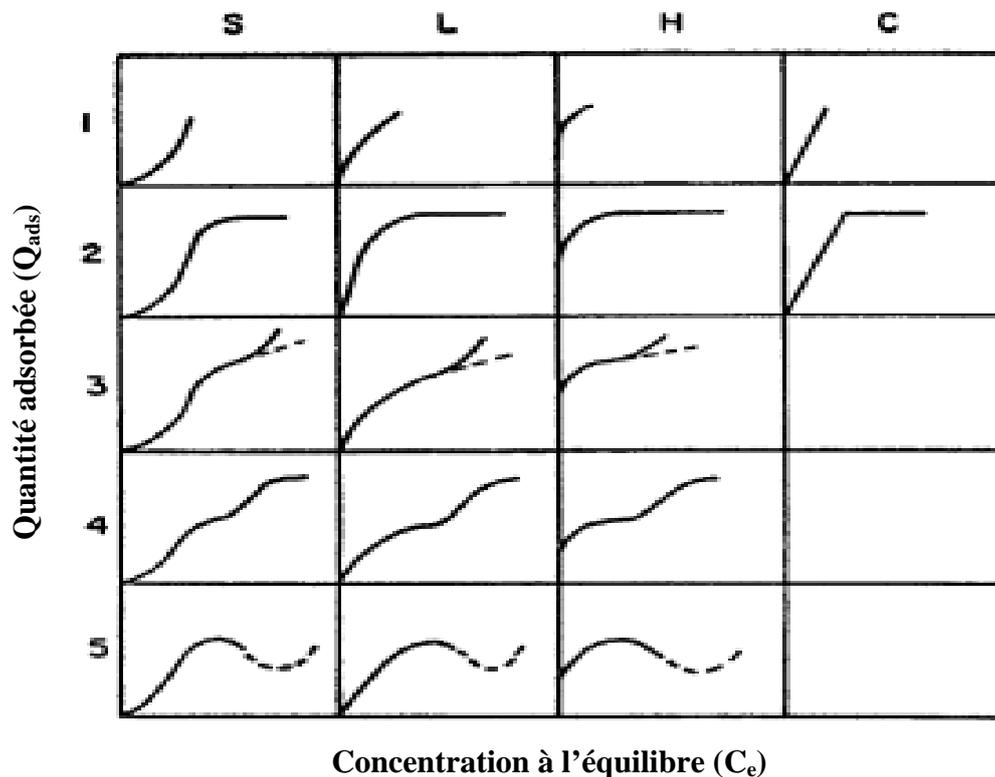


Figure 1. Classification des isothermes par Giles et al. [12].

I.3.1.1 L'isotherme convexe de type S

Les courbes de type S sont obtenues lorsqu'on adsorbe des molécules polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est que les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci conduit à une couche adsorbée

dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [14, 15] ;

1.3.1.2 L'isotherme concave de type L

Les courbes de type L dites de Langmuir sont les plus fréquentes dans le cas de l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations et l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [12, 14] ;

1.3.1.3 L'isotherme de type H

Les isothermes de type H (high affinity) sont obtenues lorsqu'il y a affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. A très faible concentration, 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 [14, 16]. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption sur les fibres textiles et sur des substrats constitués de régions cristallisées, séparées par des régions amorphes poreuses ou encore pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Dans ce cas, l'adsorption du soluté dans les pores du solide produit vraisemblablement une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer. De cette façon, de nouveaux sites d'adsorption sont exposés au fur et à mesure que l'adsorption se déroule.

1.3.1.4 L'isotherme linéaire de type C

La répartition du soluté adsorbé entre les deux phases s'effectue de façon très égale. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption se rencontre lorsque l'adsorption concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer les molécules de solvant. Avec ce type d'isothermes, il est recommandé de travailler à des concentrations réduites en adsorbat [14].

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

I.3.2 Classification selon l'I.U.P.A.C

La figure 2 rassemble les six types d'allure prédominants référencés par l'I.U.P.A.C (International Union of pure and Applied Chemistry) [17].

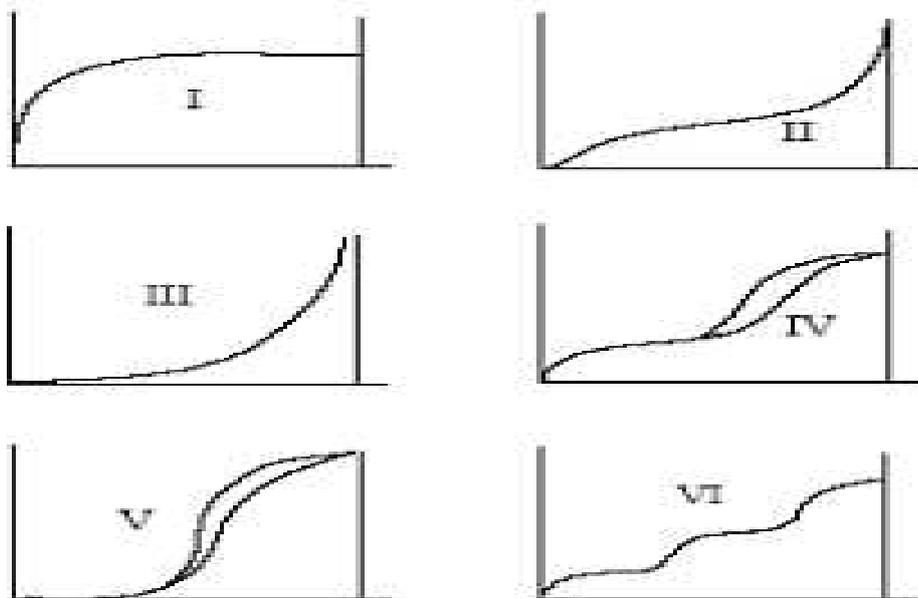


Figure 2. Classification des isothermes d'adsorption selon l'I.U.P.A.C [18].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant [19].

I.3.2.1 Les isothermes d'adsorption de type I

Elles présentent un palier horizontal qui correspond à une adsorption monocouche et indiquant une faible formation de multicouches. Un remplissage des micropores saturant des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations lorsque le

volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes d'adsorption est caractéristique de l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

1.3.2.2 Les isothermes d'adsorption de type II

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

1.3.2.3 Les isothermes d'adsorption de type III

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

1.3.2.4 Les isothermes d'adsorption de type IV

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

1.3.2.5 Les isothermes d'adsorption de type V

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

1.3.2.6 Les isothermes d'adsorption de type VI

Ils présentent des marches caractéristiques d'une adsorption en multicouche sur une surface non poreuse très homogène [18].

I.4 Le mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert de matière d'une phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant ce processus s'opère en 3 étapes (Figure 3) [21] :

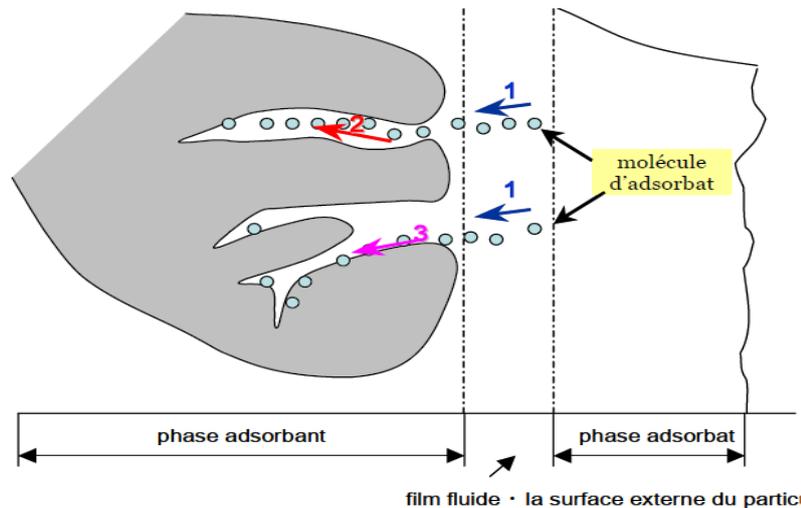


Figure 3. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain :

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

1. Diffusion externe : les molécules de soluté traversent la couche limite entourant les grains de l'adsorbant ;

2. Diffusion interne dans la structure poreuse du solide : cette deuxième étape implique la diffusion de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant sous l'effet d'un gradient de concentration ;

3. L'adsorption : C'est la fixation de l'adsorbât sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est donc pas un processus limitant la vitesse d'adsorption

I.5 Classification de la porosité

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry) a classé les pores suivant trois catégories :

- Les micropores, dont la largeur L est inférieure à 2 nm. Ils peuvent être divisés en deux catégories qui dépendent de diamètre du l'adsorbat (d) : ultramicropores ($L/d < 3$), supermicropores ($L/d > 3$),
- Les mésopores, dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm,
- Les macropores, dont la largeur est supérieure à 50 nm. Le recouvrement des interactions implique que le minimum d'énergie d'interaction est d'autant plus grand que le pore est petit. (Figure 4) [18].

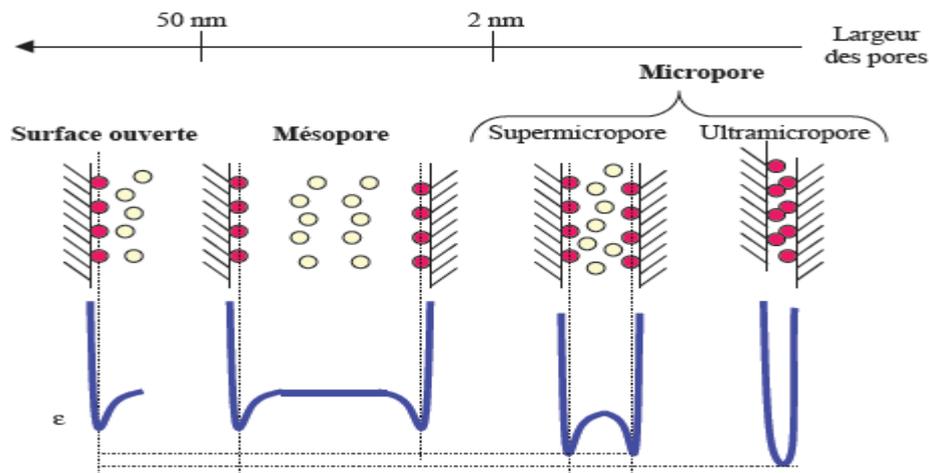


Figure 4. Schématisation de l'adsorption sur une surface ouverte (A), un macropore (B), un micropore (C) et un petit micropore (D)

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 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.

La figure 5 résume l'identification des gammes de pression relative pour lesquelles les surfaces des pores jouent un rôle dans le processus d'adsorption.

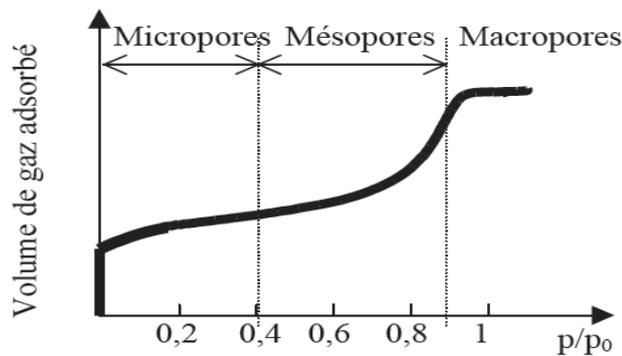


Figure 5. Zones d'adsorption dans les pores de la classification I.U.P.A.C

I.6 La surface spécifique des adsorbants

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement 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 adsorbant 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 [22].

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. La Figure 6 représente les deux types de surface. L'aire spécifique de la surface des micropores S_{mi} ($m^2.g^{-1}$) peut atteindre quelques milliers de mètre-carrés par gramme [23, 24]. Pour un modèle de pores en forme de fente, cette aire spécifique est reliée au volume des micropores W_0 ($cm^3 g^{-1}$) et à la largeur moyenne des micropores L_0 (nm) par la relation géométrique [25] :

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

La surface externe correspond à la surface non microporeuse et comprend donc la surface des mésopores, des macropores ainsi que la surface des grains [18].

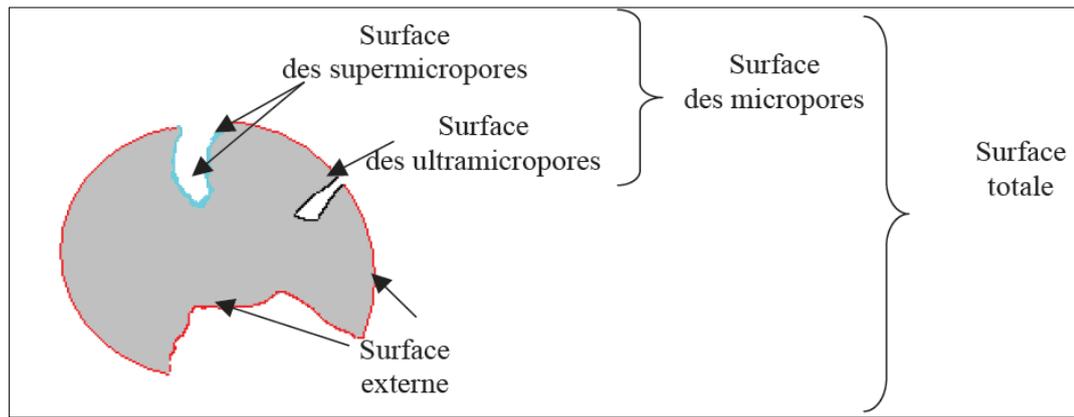


Figure 6. Représentation des typologies de surface [18].

I.8 Facteurs influents sur l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption du soluté. Parmi eux, on distingue ceux liés à :

- *La nature de l'adsorbant* [26].
 - 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 ;
- *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) ;

- *Les conditions opératoires* [28].
 - Le pH du milieu ;
 - La concentration en adsorbat et en adsorbant ;
 - La température de la solution ;
 - La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges);
 - Le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant ;
 - La vitesse d'agitation ;
 - La force ionique [29].

I.9 Modélisation de l'adsorption

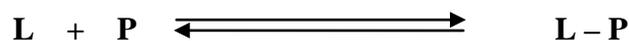
Le choix du modèle est déterminant pour mieux appréhender les résultats obtenus. Plusieurs modèles peuvent être utilisés mais les modèles de Langmuir et de Freundlich restent de nos jours, les plus appropriés pour l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur les phosphates naturels.

I.9.1 Le modèle de *Langmuir*

La première théorie fondamentale de l'adsorption des solutés sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [13]. Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir est le plus simple, il repose sur un certain nombre d'hypothèses [4]:

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

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



Où L représente une molécule d'adsorbât et P un site d'adsorption.

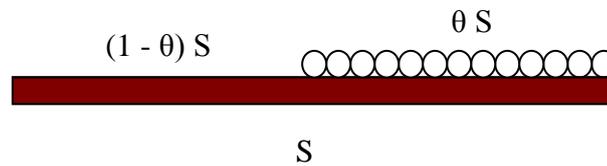


Figure 7. Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire de la surface du solide.

Soit S la surface du solide et θ le taux de recouvrement de l'adsorbant.

A l'équilibre, la vitesse des molécules adsorbées et désorbées est identique, ce qui nous permet d'écrire :

$$K_a \cdot C_e - K_d \cdot \theta = K_d \cdot \theta \quad (2)$$

Ou :

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

$$\theta = \frac{K_a \cdot C_e}{K_d + K_a \cdot C_e} = \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3)$$

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

Or
$$\theta = \frac{q_e}{q_m} = \frac{x/m}{q_m} \quad (4)$$

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

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

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

x : Quantité de soluté adsorbé (mg) ;

m : Masse de l'adsorbant (g).

Donc

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

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

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (6)$$

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

$$q_e = q_m \quad (7)$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale q_m et la constante K_L [30].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \frac{1}{C_e} \quad (8)$$

On multiplie l'équation (8) par (C_e) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (9)$$

I.9.2 Le modèle de *Freundlich*

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

solutions diluées ; 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*.

Freundlich a donné l'équation suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Où :

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

L'équation de Freundlich peut être représentée sous une forme linéaire comme suit [31] :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (11)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et qui nous donne des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [14] :

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

R.E Treybal [32] rapporte que si :

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

I.9.3 Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour décrire les interactions entre les adsorbants et les adsorbats tel que le modèle de Temkin, Dubinin-Radushkevich... Mais la plupart de ces modèles sont empiriques ce qui rend leur utilisation plus délicate [16].

I.10 Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types : Les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion [33].

I.10.1 Modèles basés sur la réaction

I.10.1.1 Cinétique de premier ordre

L'adsorption du soluté sur la surface d'un adsorbant se produit principalement en trois étapes placées en série. Supposons que la résistance au transfert de matière externe (couche limite) et la résistance au transfert de matière interne (dans la structure poreuse du solide) est faible, donc le processus d'adsorption est limité par la vitesse de la réaction d'adsorption. Supposons maintenant que l'ion métallique, après avoir traversé le film, rencontre un site actif du solide et réagisse suivant une cinétique de premier ordre (l'équation différentielle de Lagergren 1898) est alors [34] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (12)$$

Où :

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

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

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

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

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

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

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (14)$$

Où :

V : Volume de la solution (l) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

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

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

I.10.1.2 Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [35] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Où :

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

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

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (16)$$

Ou encore :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (17)$$

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

I.10.2 Modèles basés sur la diffusion

I.10.2.1 Modèle de diffusion externe

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [33] :

$$\ln \frac{C_t}{C_e} = -K_f \frac{A}{V} \cdot t \quad (18)$$

avec :

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

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

Notons que K_f est déterminé en traçant $\ln \frac{C_t}{C_0}$ en fonction de t .

I.10.2.2 Modèle de diffusion interne ou intra particulaire

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

$$q_t = K_D \sqrt{t} \quad (19)$$

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

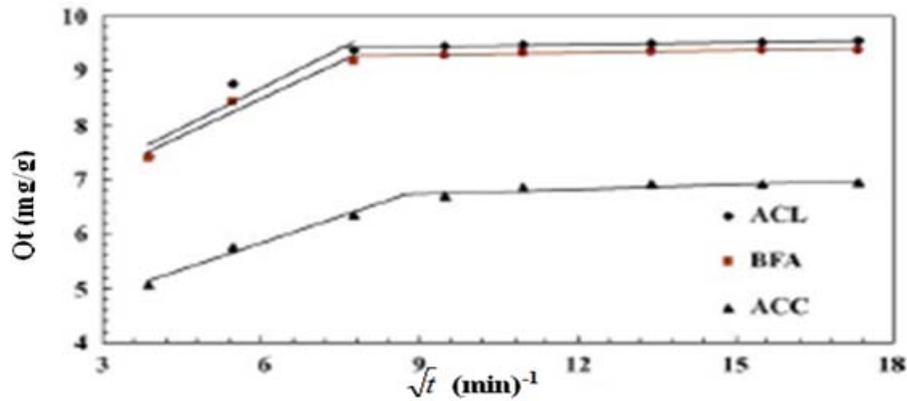


Figure 8. Variation de la quantité de phénol adsorbé en fonction de $t^{1/2}$, $\text{pH}_0 = 6.5$; $T = 30^\circ\text{C}$; $C_0 = 100\text{ mg/L}$; [suspension] pour ACL et BFA = 10 g/L ; [suspension] pour ACC = 12 g/L [41].

Avec : **ACL** : charbon actif de laboratoire ;
ACC : charbon actif commercial ;
BFA : charbon préparé à partir du bagasse.

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

I.11 Etude thermodynamique

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie 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 du processus (ΔG) [37].

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

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (20)$$

Avec :

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

$$q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \cdot V \quad (21)$$

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

V : Volume de la solution (l).

Donc :

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (22)$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est défini comme suit :

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

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 :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (24)$$

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

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_d \quad (25)$$

D'autre part :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ} \quad (26)$$

Par conséquent :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (27)$$

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

La droite obtenue en portant $\ln K$ en fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS° qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide- liquide et donc sur l'importance des interactions soluté- groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de ΔH° du processus nous renseignent sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption [40]. La valeur de ΔG° nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption.



GÉNÉRALITÉS SUR
LES PHOSPHATES

II.1 Historique

L'intérêt pour la nature des minéraux utiles est apparu chez l'homme, il y a longtemps, à l'aube de la préhistoire de l'humanité, mais de tout temps et chez tous les peuples le développement de la géologie n'a connu son essor que lorsque cette science s'est trouvé intimement liée aux besoins 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 philosophate, l'avait mis en présence du phosphore. 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 semble s'établir entre l'apparition et l'explication du besoin de découvertes de nouvelles ressources et la possibilité de leur faire subir divers traitements pour les rendre plus efficaces.

Des explorations et prospections font découvrir d'immenses gisements de phosphates que l'industrie chimique transforme en une gamme de produits dont l'agriculture tire un profit grandissant [40].

II.2 Origine des gisements de phosphates

Selon l'origine géologique, les gisements de phosphates se répartissent en deux groupes principaux : sédimentaires (qui fournissent 80 % des minerais) et ignés (qui donnent 15 % du phosphate extrait dans le monde) et deux groupes secondaires (d'origines diverses) : guano et scories sidérurgiques (qui représentent les 5% restants). Les minerais d'origine ignée se distinguent des minerais d'origine sédimentaire par leur combativité et leur dureté tandis que les minerais sédimentaires montrent des aspects variés [42].

II.3 Conditions géologiques de formation des gisements phosphatés

Les gisements phosphatés se forment aux cours de processus de différenciations des masses minérales dans un tourbillon des cycles sédimentaires, magmatiques et métamorphiques de formation des roches et des structures géologiques.

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

Aujourd'hui, la formation des gisements de phosphates se fonde sur une hypothèse chimique et biologique où le plancton joue le rôle d'accumulateur de phosphore dans les niveaux superficiels des sédiments riches en matières organiques, des faciès de calcaires ou éventuellement de la silice leur sont associés [43, 44].

II.4 Principales caractéristiques des phosphates naturels

Les caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques de ces minerais, ainsi que la compréhension des règles de répartition des différents constituants à travers les gisements, sont des appuis très précieux dans ce domaine [13].

II.4.1 Caractéristiques Minéralogiques

Les phosphates naturels sont des minéraux formés par l'association d'ions métalliques avec l'ion phosphate $(\text{PO}_4)^{3-}$. Ils comprennent plus de 200 espèces minéralogiques [45]. Le terme général de phosphate naturel recouvre un ensemble de minéraux complexes, d'origine diverse [46-49].

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, Mc Clellan (1978) 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 barrendite. 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 abondamment répandus appartiennent à la famille des apatites [13].

II.4.1.1 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 [50-52] et sont caractérisées par la formule générale : $M_5(XO_4)_3Y$, avec **M** : cation divalent Alcalino-terreux), **XO₄** et **Y** : 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. (1967) [53] ont montré que cette substitution a une relation directe avec celle de PO_4^{3-} par CO_3^{2-} .

Le réseau des apatites permet encore de nombreuses autres substitutions, généralement plus discrètes que les précédentes. Ainsi, le calcium est substitué par Mn, Sr, Mg, Terres Rares, Na, K, H_2O , H_3O^+ , Cu, Sn, Pb, U, etc... L'ion PO_4^{3-} peut aussi être substituable par SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , $H_4O_4^{4-}$, 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 [53], ou nettement inférieures pour d'autres [54].

Les substitutions obéissent aux règles habituelles de la diadochie : rayon ioniques voisins, préservation de la neutralité électrique, etc... Par exemple Ca^{2+} (rayon atomique 0,99 Å) est remplacé plus aisément par Mg^{2+} (0,66 Å), Mn^{2+} (0,80 Å), Na^+ (0,97 Å),

U^{4+} (0,97 Å) que par des ions plus gros tels que Sr^{2+} (1,12 Å), Ba^{2+} (1,32 Å) ou K^+ (1,33 Å) [45].

II.4.1.2 Les minéraux de la gangue

- **Apatites sédimentaires**

Ils fournissent plus de 85 % de la production mondiale. Ils sont très répandus et se rencontrent dans des étages géologiques très variés, mais tous les gisements recensés ne sont pas nécessairement exploitables. La situation géographique des gisements, les travaux à entreprendre pour extraire le minerai et les opérations que ce dernier doit subir pour devenir marchand limitent leur exploitation.

La formation de ces gisements résulte de la précipitation de phosphates au fond des mers peu profondes.

- **Apatites magmatiques ou ignées**

Les gisements d'origine ignée sont les moins nombreux actuellement, ils fournissent 12 % de la production mondiale de phosphate. Ils contiennent jusqu'à 35 % et 37 % de phosphore exprimé en P_2O_5 . On les rencontre dans des terrains très anciens où ils peuvent constituer des couches atteignant plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Dans ce genre de gisement, le phosphate est sous forme d'apatite bien cristallisée.

Les apatites d'origine ignée se caractérisent en usine par une attaque acide qui comporte quelques difficultés. Si leur richesse élevée en P_2O_5 permet d'obtenir aisément du super phosphate (20 % en P_2O_5) soluble dans l'eau, leur inconvénient, c'est qu'ils exigent des précautions et des traitements en cours de fabrication et de mûrissement que les phosphates sédimentaires ne réclament pas [55].

II.5 Caractéristiques Pétrographiques

Les phosphates sédimentaires présentent des aspects très variés qui les rendent souvent difficile à reconnaître macroscopiquement. Cette variété de caractéristiques pétrographiques conduit à une nomenclature spécifique telle qu'elle est décrite ci-dessous :

- **Les phosphorites** : roches sédimentaires composées en majorité de minéraux phosphatés pouvant être indifféremment des phosphates de calcium, d'aluminium et de fer.

- **Les phosphatites** : roches sédimentaires composées en majorité de minéraux de la série de l'apatite.

Dans une phosphorite ou phosphatite, la phase non phosphatée est appelée traditionnellement [55] «endogangue» lorsqu'elle est située à l'intérieur des grains, nodules ou éléments figurés phosphatés, et «exogangue» lorsqu'elle est située à l'extérieur.

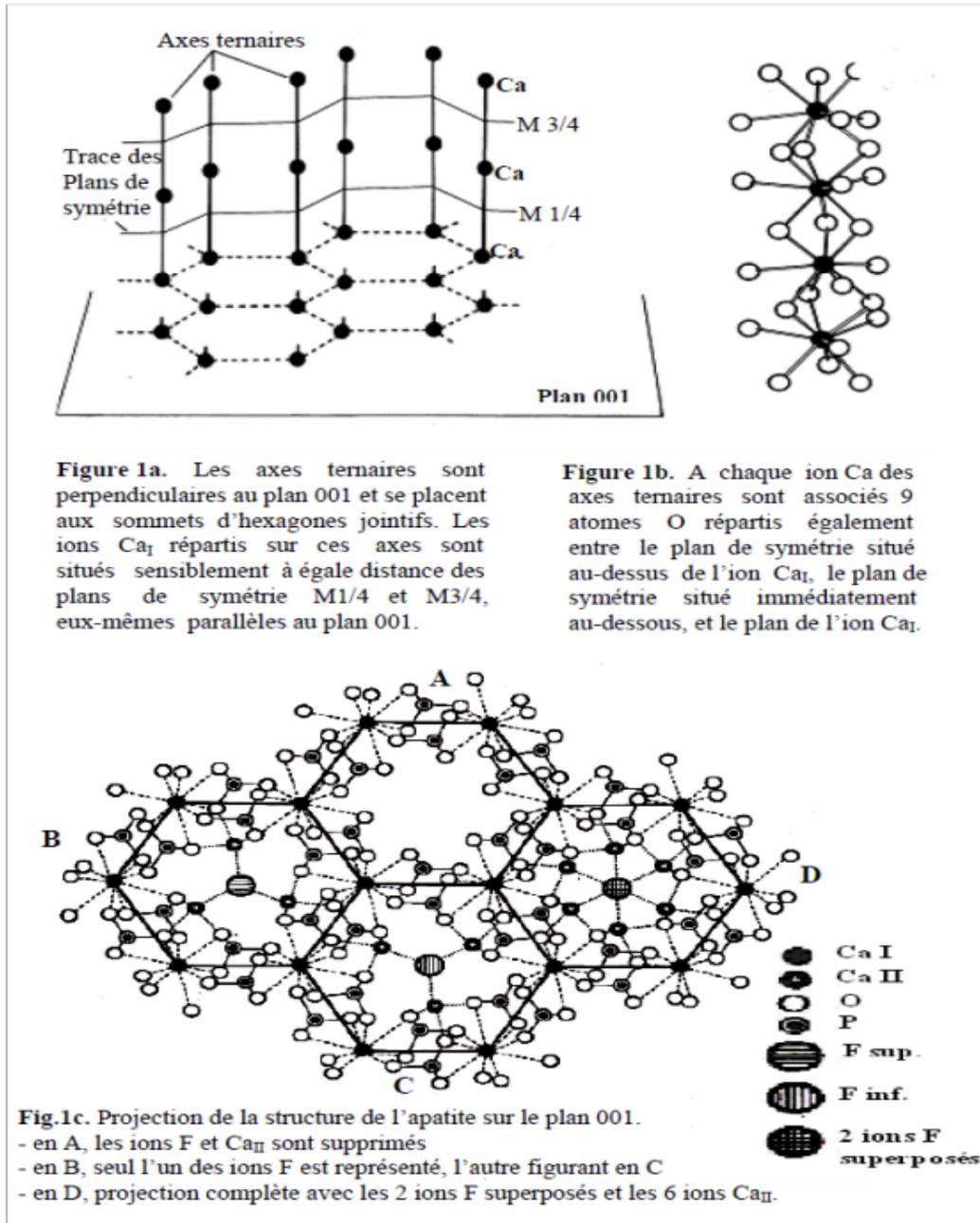


Figure 9. Structure de l'apatite [13]

D'une façon générale, le nom de la roche dépend de la présence des éléments figurés phosphatés (grains de diamètre supérieur à 10 microns) et de leur taille dès qu'ils

représentent au moins 10 % de cette roche. Les nomenclatures proposées par Smani, 1973 et Slansky, 1986, permettent de distinguer deux types de phosphatites :

Phosphatite contenant moins de 10 % d'éléments figurés phosphatés : la granulométrie de la fraction phosphatée est essentiellement inférieure à 10 microns. Le nom choisi pour cette roche formée de micro éléments est : microsphatite. La microsphatite peut être argileuse, dolomitique, siliceuse, glauconieuse, calcaire, etc.....

Phosphatite contenant plus de 10 % d'éléments figurés phosphatés : ce cas est de loin le plus fréquent. Le nom de la roche dépend alors d'abord de la taille des grains (ou éléments figurés) les plus nombreux. On associe un préfixe qui traduit la présence des éléments figurés (taille des grains) et qui indique leur taille dominante.

- si la taille de ces grains est inférieure à 63 microns, c'est une phosphalutite ;
- si elle est comprise entre 63 microns et 2 mm, c'est une phospharénite ;
- si elle est supérieure à 2 mm, c'est une phospharudite.

II.6 Caractéristiques morphologiques

Les éléments figurés phosphatés ont des formes plus variées. La nature des éléments figurés les plus fréquents peut être introduite dans le nom de la roche grâce aux préfixes bio, litho, intra, extra, oo et pel, dérivés respectivement de bioclaste, intraclaste, extraclaste, oolithe et pellet. Exemples : lithophospharénite, intraphospharudite, biopelphospharénite, etc.... Les éléments phosphatés des phosphorites présentent une grande diversité. Ces éléments sont : les péloïdes, nodules, oolites et oncoïdes : généralement arrondis à subarrondis et les lithoclastes, bioclastes et coproïdes : de formes souvent moins régulières.

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 [56]. 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).

La nature de la fraction phosphatée, c'est-à-dire du composant secondaire de la roche, peut être indiquée de plusieurs façons dans le nom d'une phosphatite simplement à l'aide d'un adjectif : pelphospharénite argileuse, phospharénorudite calcareuse etc...

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** : elles sont très fréquentes dans les dépôts phosphatés. On cite particulièrement la calcite, la dolomite, l'ankérite, etc....
- **Silices** : 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, etc....

Les fractions évoquées ci-dessus sont les plus fréquentes dans les exoganges 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 [56]. 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.

II.7 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 [57, 58] ont mis en évidence l'association des éléments chimiques avec les phases minérales phosphatées telles que les argiles, les carbonates, les apatites, la silice, etc. Les différents dosages des éléments constituant ces phases minéralogiques (P_2O_5 , MgO, CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , Na_2O , K_2O , etc.) et de la perte au feu ont permis de déterminer la répartition des éléments et leur liaison avec les phases minérales.

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

- Les éléments mineurs et traces sont associés aux seules phases argileuse et phosphatée.

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

- Une série d'éléments caractérisant l'apatite : Ce, Dy, Er, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb et Sr [13].

II.8 Domaines d'utilisation

Les applications actuelles du phosphore et de ses dérivés se sont multipliées dans de nombreux secteurs industriels [60]. Parmi les nombreuses applications des phosphates dans l'industrie, les engrais et la fabrication de l'acide phosphorique prédominent. Ils représentent environ 80 % de la consommation mondiale des phosphates.

- Dans les engrais, il apporte ses qualités fertilisantes particulières.
- Dans l'alimentation, il est employé pour les propriétés spécifiques de 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, 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, etc.).
- Le pouvoir de dispersion des phosphates a conduit à leur utilisation dans de multiples industries pour séparer ou combiner des liquides et des solides finement dispersés. Il y a des applications secondaires dans de très nombreux secteurs industriels : cimenterie, pigments, allumettes, émailleries, etc.
- Et plus récemment dans l'adsorption de métaux lourds [61] et des colorants [62-64]. Mouflih et al, ont prouvé la capacité d'adsorption des phosphates naturels et leur utilisation pour l'élimination des métaux lourds dans les effluents.

II.9 Les gisements de phosphate dans le monde

Une trentaine de pays producteurs de phosphate [65].

a. Les gisements d'Europe: Le gisement le plus important est celui de la péninsule de Kola (URSS), on estime la production de ce gisement à plus de 20000 T/J. Il faut cependant signaler que dans les autres pays d'Europe, l'exploitation des gisements a été progressivement abandonnée, c'est le cas de l'Allemagne, la suède et la Norvège.

b. Les gisements d'Amérique : Le Mexique et le Chili disposent de ressources assez limitées. Le premier fabricant du superphosphate est le Canada avec un gisement à la limite des provinces du Québec et de l'Ontario. Ce dernier produit environs 150000 tonnes annuellement. Les Etats Unis d'Amérique, avec les gisements de Florida et de Caroline du Nord est un plus grand producteur mondial de phosphates (150000 T/an).

c. Les gisements d'Asie : Les principaux producteurs sont : Israël, la Jordanie, le Japon jusqu'à 1939 à raison de 200000 T par an, le Vietnam et la chine qui disposent de quelques ressources de phosphate réparties en de nombreux petites gisements.

d. Les gisements d'Afrique

- **L'Afrique de sud:** Principalement le dépôt phosphaté de la baie de Saldanha.

- **Le Sénégal** : Avec le gisement de Taïba et de Thiès (100 km de Dakar, les réserves en minerai de phosphate sont estimées à plus de 500000 T.
- **L'Égypte** qui produit de phosphate tricalcique dont la teneur en P_2O_5 est de 22 à 25 %).
- **Les phosphates de Tunisie** sont moins riches en P_2O_5 (25 à 27%) que ceux de Maroc ; par contre leur solubilité critique est meilleure, d'où une utilisation directe en agriculture.
- **Le Maroc**, avec les gisements YOUSOUFIA et de KHOUROUBGA, fournit des d'environ 75% TPL.



Figure 10. Répartition des gisements potentiels de phosphate dans le monde [65].

- **L'Algérie**: les gisements de phosphates en Algérie sont exploités depuis la fin du 19^{ème} siècle. C'est la mine de A'ZAITA près de Sétif qui fut la première ouverte en 1889, son exploitation durant de nombreuses années avec une production de 400 à 800 mille tonne par an, a conduit à son épuisement. A Djebel Onk, situé à environ 100 km de Tébessa près de la frontière Tunisienne, la production annuelle est estimée à 900 mille tonnes par an. Il présente une capacité de réserves d'environ un demi-milliard de tonnes titrant 53 à 61 % en phosphate tricalcique (TPL) [66].

II.10 Les phosphates Algériens (Djebel Onk)

II.10.1 Aperçu géologique

Les phosphates Algériens ont été découverts à Boughari par Ph. Thomas en 1873, un peu avant les phosphates de Gafsa (1885). Ce n'est qu'à la fin 1906 début 1907 que L. Jouleau découvre le gisement de Djebel Onk dans le Sud-Est constantinois [59] et souligne les analogies lithologiques, stratigraphiques et structurales avec les phosphates du bassin de Gafsa [55, 59] fournit des coupes lithologiques détaillées des gîtes de phosphates de la zone de Djebel Onk et publie les premières analyses chimiques de minerai [67, 58].

II.10.2 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 (figure 2). Cette région constitue la limite géographique naturelle entre les hauts plateaux de Constantine et le domaine saharien. Parmi les sept gisements soumis à l'exploitation actuelle : Djemi Djema Est, Djemi Djema Ouest et Kef Es Sennoun, [68 - 70].

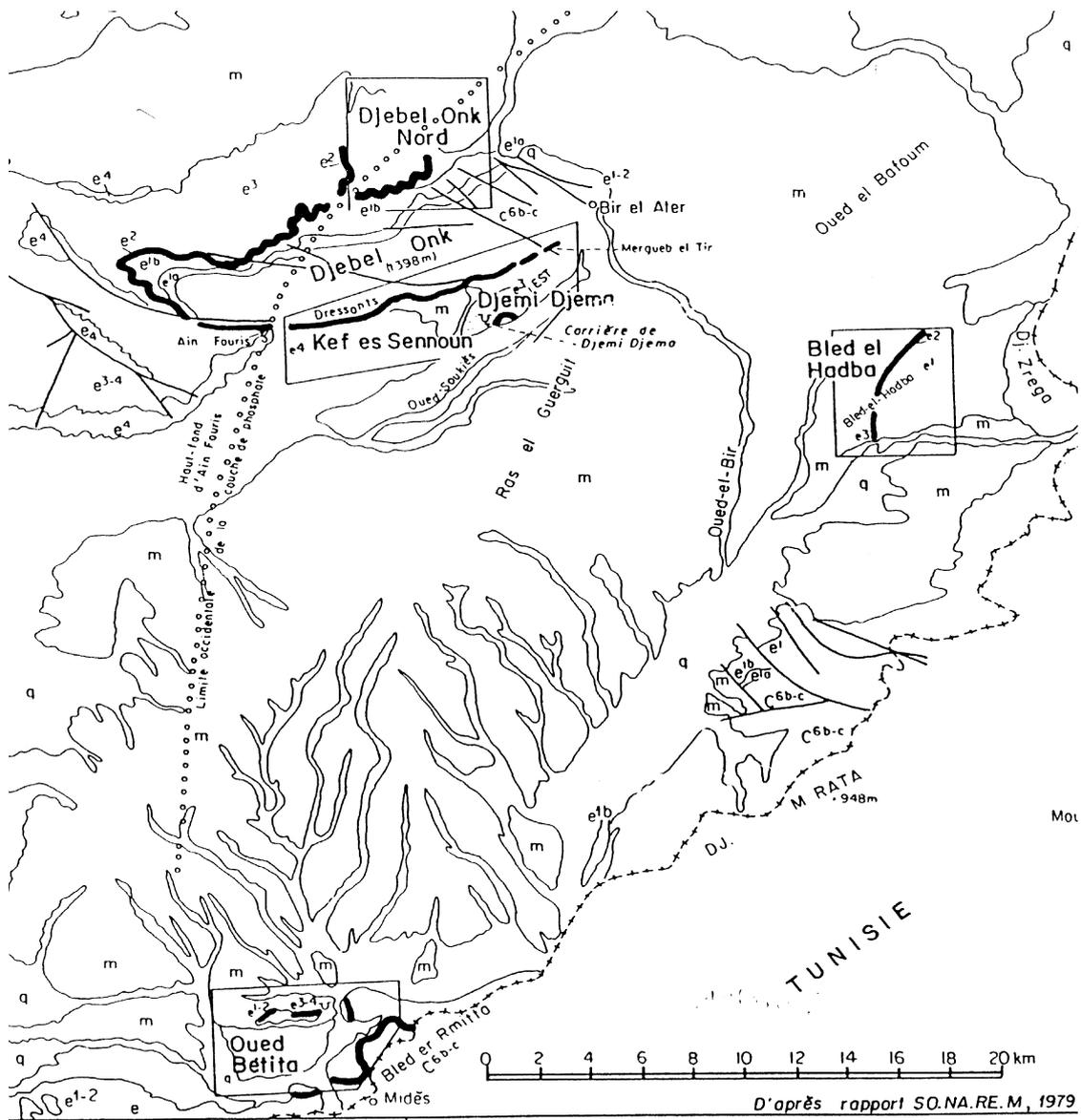
a. Le gisement de Djemi Djema : Il est situé à 5 km au Sud Ouest de la ville de Bir El Ater (Tebessa), la géométrie du gisement est favorable à l'exploitation puisque la couche de phosphate de 25 à 28 m d'épaisseur n'est recouverte que de 30 à 40 m de stérile.

c. Le gisement potentiel de Kef Es Sennoun : Il est Situé à 2 km à l'ouest de la carrière de Djemi Djema à 1km de l'extrémité occidentale du gisement de Djema Djema Ouest.

d. Le gisement potentiel de Djebel Onk Nord : Ce gisement est situé à 15 km à l'Est de la carrière de Djemi Djema et à seulement 5 km de la frontière Algéro-Tunisienne, et à 9 km de gisement de phosphate de Djebel M' Rarta en Tunisie.

e. Le gisement potentiel de Oued Betita situé à 35 km au sud de centre minier du gisement Djemi Djema et distant de 1km de la série phosphatée de la Mide en Tunisie.

Nous donnons sur la figure 11, la situation géographique des gisements de Djebel Onk.



LÉGENDE

- q Quaternaire: sables, limons, alluvions
- m Miocène sables, argiles

ÉOCÈNE

- e^a Lutétien: argiles bariolées, formation à gypse (formation Souar)
- e^{3.4} Lutétien à Yprésien: calcaires, marnes, calcaires à nodules de silex
- e³ Yprésien: marnes, calcaires à silex, quelques niveaux phosphatés (formation Mellouï s.s.)
- e² Thanétien: marnes, calcaires, couche principale de phosphate (formation Chouabine)
- e¹⁻² Thanétien à Montien: calcaires, marnes, couches de phosphate inférieures

- Stratification horizontale
- Stratification à pendage faible à fort
- Contours géologiques

- Délimitation du chantier de reconnaissance gisement

o.o.o.o. Limite occidentale de la couche principale de phosphate

- e^{1b} Montien: calcaires, lumachelles, marnes (formation Tselja)
- e^{1a} Danien: marnes (formation El Horia)
- CRÉTACÉ SUPÉRIEUR
- c^{6b-c} Maestrichtien: calcaires compacts (formation Abiod)

Figure 11. Situation géographique des gisements de Djebel Onk [71].

II.10.3 Origine et formation des phosphates de Djebel Onk

Au paléocène supérieur –Eocène inférieur, la région de Djebel Onk appartenait à la partie occidentale du bassin phosphaté de Gafsa-Métlaoui-Onk. Ce bassin, ou sillon, occupé par une mer épicontinentale peu profonde, était situé entre l'île, ou dôme de kasserine, au nord, le môle de la Djeffara au sud et le haut d'Ain fouris à l'ouest (figure 11). L'île de kasserine, formait une zone émergée bordée par trois petits bassins phosphatés périphériques renfermant d'énormes quantités de phosphate. Par cette mer venaient de l'atlantique des circulations d'eaux riches en phosphore, issues des courants remontants, qui se dirigeaient vers la mer intérieure saharienne. Ce domaine phosphatogène, de la province méditerranéenne, était isolé paléographiquement du domaine phosphatogène atlantique représenté par les phosphates marocains.

Tout au tour de l'île de kasserine, ces courants nutritifs ont provoqué une forte productivité organique et le pullulement d'organismes néritiques.

Dans le détail, la paléographie de la plate forme interne de Gafsa-Métlaoui-Onk est complexe, caractérisée par des sillons révélés par les rapides variations d'épaisseur de la série phosphatée, les condensations de série et les lacunes de sédimentation.

Cette sédimentation marneuse, pré séquence phosphatée principale, indique une fermeture progressive du domaine de sédimentation et une tendance régressive du régime marin. A la fin de la sédimentation phosphatée principale, une phase régressive se produit à nouveau, matérialisée par des remaniements de phosphate, puis, localement, par un horizon conglomératique à galets de dolomie, formé en milieu marin, sans indice d'émersion.

Les variations d'épaisseur, ainsi que l'homogénéité ou l'hétérogénéité (intercalaires stériles) de la couche de phosphate elle-même, traduisent cette paléographie diversifiée. Ainsi la couche de phosphate, calée entre les marnes noires du mur et les dolomies du toit, est la plus épaisse au niveau des gisements de Djemi Djema (30 m) et de kef es Sennoun (proche de 50 m) [67].

II.10.4. Caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et chimiques des minerais de djebel Onk

Depuis les travaux de Visse (1951) et de Ranchin (1963), peu d'études pétrographiques conséquentes ont été réalisées sur les minerais de Djebel Onk, mise à part les études ponctuelles du Cerphos (1973), de Hamdadou (1983), Chabou-Mostefai (1987) et Larouci (1988).

Les minerais de Djebel Onk sont des phosphates en grains, sableux (pseudoolithes et pellets), souvent à support organique (diatomées et radiolaires, principalement), dont la granulométrie appartient le plus souvent à la classe des arénites, plus rarement à celle des rudites. En affectant une terminologie moderne à ces descriptions, ces deux types de faciès peuvent être qualifiés respectivement de biophospharénites et de biophospharénorudites.

Les faciès sont homogènes, à grains fins (200 à 300 μ m), ou bien hétérogènes, avec grains fins et grossiers (jusqu'à 2 à 3 mm) ; ils sont pulvérulents à bien lithifiés, et le ciment peut être argileux, calcitique ou dolomitique. Mis à part les grains de phosphate, les autres éléments figurés sont rares (grains de quartz et de glauconie, essentiellement). Notons l'importance des diatomées et des radiolaires dans l'élaboration des pseudoolithes phosphatés, alors que d'autres types de micro-organismes semblent absents.

Les faciès phosphatés ont une couleur généralement beige à brune, mais peuvent être gris foncé à noir à la base de la couche. Ces teintes sombres, et l'existence de composés organiques, attestent que la couche n'a pas subi d'altération météorique importante et qu'elle a été protégée des phénomènes d'oxydation. Ces phosphates noirs renferment des imprégnations hydrocarburées.

Les études minéralogiques préliminaires à des essais d'enrichissement du minerai de Djebel Onk, réalisées par Larouci (1988) 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 : $\text{CO}_2 = 4.2 \text{ à } 8 \%$; paramètre de maille $a = 9.317 \text{ \AA}$; $c = 6.897 \text{ \AA}$; $c/a = 0.74$ [57]. Ces résultats confirment les paramètres de maille déterminés pour l'apatite du gisement de

Djemi-Djema [58] et sont les même que ceux obtenus pour les apatites du bassin de Gafsa [73]. Larouci (1988) [58] 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 m²/g et 15 % environ) caractérisent les particules phosphatées.

D'après Ranchin (1963), deux principaux faciès peuvent être distingués :

- des phospharénites, à biophospharudites coprolithiques, à granulométrie hétérogène (250 µm à plus de 1 mm), dont le ciment est généralement dolomitique et calcitique (minerai dur, ou parfois tendre et peu cimenté) ;

- des phospharénites pseudoolithiques, fines, à granulométrie plus homogène (100 à 300 µm), dont le ciment est généralement argileux (minerai tendre, friable), mais peu aussi être carbonaté.

Ces deux principaux types de minerais alternent tout au long de la couche de 30 mètres d'épaisseur où Ranchin (1963) a distingué jusqu'à huit niveaux superposés. Un faciès particulier et le minerai pseudoolithique gris foncé, riche en matières organiques, qui constitue localement la base de la couche de phosphate et représente le dépôt phosphaté originel, non oxydé. La matière organique, rapportée à des hydrocarbures, serait responsable de la pigmentation des grains de phosphate.

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 [58].



GÉNÉRALITÉS SUR LE PLOMB

III.1 Introduction

La pollution par les métaux lourds (Cd, Pb, Hg...) affecte la majorité des sites urbains, industriels, agricoles et viticoles [74]. Qu'ils soient répandus sous forme de pesticides comme le cuivre dans le vignoble (bouillie bordelaise), rejetés par les échappements des véhicules à moteurs comme le plomb [75] et depuis peu le platine avec l'introduction des pots catalytiques [76, 77], ou utilisés comme agents de traitement de surface (sels de chrome pour le tannage du cuir); ces métaux lourds peuvent dans certains cas être lessivés par les pluies et se retrouver par ruissellement dans les écosystèmes limniques dont ils contaminent alors l'eau, les sédiments, la flore et la faune [74, 78, 79]. La qualité sanitaire de ces milieux doit donc être suivie régulièrement afin de conserver intacts les peuplements des eaux superficielles. C'est pour cela que des tests sont mis au point au laboratoire avant d'être qualifiés et utilisés dans l'environnement [80].

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. La plupart des métaux considérées 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 sont non dégradables au cours du temps;
- 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 [81].

III.2 Définition et Propriétés physiques et chimiques

III.2.1 Définition

Le plomb est présent depuis la haute antiquité, il vient du latin **plumbum**, signifiant liquide argenté. C'est un métal gris bleuâtre, très malléable, très mou et ductile. Il est présent dans l'environnement à l'état naturel, issu le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Les conséquences de la diffusion dans l'environnement sont importantes en termes de santé publique [82].

II.2.2 Propriétés physique et chimique du plomb

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb et de quelques-uns de ses dérivés inorganiques sont résumées dans le tableau 2 [83]. Le plomb élémentaire a une faible conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements X, et électromagnétiques.

Tableau 2: Quelques propriétés physiques et chimiques du plomb [84].

Caractère	Valeur
Numéro atomique	82
Masse atomique (g/mol)	207,2
Masse volumique (ρ en g/cm ³) à 20 °C	11,34
Température de fusion (°C)	327
Température d'ébullition (°C)	1755
Rayon atomique (Van Der Waals en nm)	0,154
Rayons ioniques (nm)	0,132 (Pb ²⁺); 0,084 (Pb ⁴⁺)
Nombre d'isotope et leur abondance	²⁰⁸ Pb (53,6 %), ²⁰⁷ Pb (22,6 %), ²⁰⁶ Pb (23,6 %), ²⁰⁴ Pb (1,48 %).
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Énergie de première ionisation (kJ/mol)	715,4
Énergie de deuxième ionisation (kJ/mol)	1450,0
Énergie de troisième ionisation (kJ/mol)	3080,7
Énergie de quatrième ionisation (kJ/mol)	4082,3
Énergie de cinquième ionisation (kJ/mol)	6608,0
Potentiel standard (V)	E° (Pb ²⁺ /Pb) = -0,13 E° (Pb ⁴⁺ /Pb ²⁺) = -1,5

III.3 Sources de plomb

III.3.1 Sources naturelles

Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre sous forme de 170 espèces minéralogiques différentes. Les principaux minerais sont la galène (**PbS**). La composition de ces cristaux s'approche beaucoup de la composition stœchiométrique idéale (**Pb** 86.6 %, **S** 13.4 %), la cérussite (**PbCO₃**) et l'anglésite (**PbSO₄**). Dans le minerai, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb. Les principales sources de ces minerais sont les émissions volcaniques. La production de plomb peut aussi résulter de la décomposition radioactive de l'uranium, du thorium et du radon, mais c'est une source naturelle mineure de cet élément [85].

III.3.2 Sources anthropogéniques

La consommation mondiale de plomb n'a pas cessé d'augmenter depuis le Moyen âge. Depuis deux décennies, elle a tendance à se stabiliser dans les pays développés, mais elle augmente rapidement dans les pays en voie de développement [85, 86].

Depuis le début de l'ère industrielle, on observe une augmentation significative de la concentration en métaux dans les sols. Cette augmentation est liée à l'apport, par voie atmosphérique, de métaux provenant, pour la plus grande part, d'activités humaines, telles que les industries minières et métallurgiques et la combustion des carburants fossiles. Ainsi, Nriagu [87] a estimé que plus de 95 % du plomb serait d'origine anthropique.

Les activités d'extraction et d'affinage du plomb sont souvent source de contamination des travailleurs impliqués et de l'environnement. Les pollutions induites sont durables, parfois responsables d'intoxications d'animaux et d'êtres humains, longtemps après que l'activité industrielle a disparu [83].

III.4 les différentes formes

Le plomb existe sous trois formes :

a. Le plomb métallique : est insoluble dans l'eau. Très malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau, de même que dans les alliages utilisés pour la soudure de la tuyauterie [88].

b. Dérivés inorganiques: le plomb prend une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb. Les plus fréquemment rencontrés, sont les chlorures, les chromates, les nitrates, les oxydes, les phosphates et les sulfates [89].

c. Dérivés organiques : Le plomb tétraéthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) et le plomb tétraméthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) sont les composés les plus importants de cette série, deux additifs autrefois utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence (antidétonants dans les carburants) [90].

Le *Règlement sur la qualité de l'eau potable* prévoit la mesure du plomb comme contaminant inorganique [91].

III.5 Extraction plomb et procédé de fabrication

La production minière mondiale annuelle de plomb est comprise entre 3 et 3,5 millions de tonnes. Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, le Canada, l'Australie, le Pérou, la Russie et le Mexique [85].

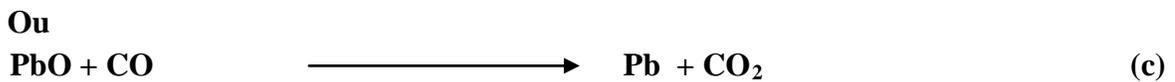
Les activités d'affinage et la métallurgie du plomb sont classées en deux catégories : première et seconde fusion, selon que la matière première est du minerai de plomb ou du plomb recyclé. La part relative de la seconde fusion est progressivement croissante depuis les années 1970 [92].

On peut résumer le principe de production du plomb de la première fusion par les trois étapes suivantes:

- l'enrichissement des minerais tout venant d'être extraits de la mine en éliminant la gangue stérile. Les opérations de concentration sont effectuées dans des usines installées à la sortie de la mine.

- Concassage et broyage des minerais afin de libérer les minéraux de la gangue, le traitement ultérieur dépend de la dimension des grains de minerai; si elles sont grossières, on utilise la séparation gravimétrique et si elles sont $< 200\mu\text{m}$, on utilise la flottation.

- Le minerai de plomb enrichi par flottage, est généralement traité par grillage et réduction. Il s'agit de la transformation du sulfure en oxyde, suivi d'une réduction de l'oxyde de plomb par le carbone ou l'oxyde de carbone, selon les réactions a, b et c [93, 94] suivantes:



Les activités d'extraction et d'affinage du plomb sont souvent source de contamination des travailleurs impliqués et de l'environnement. Les pollutions induites sont durables, parfois responsables d'intoxications d'animaux et d'êtres humains, longtemps après que l'activité industrielle ait disparu.

III.6 Utilisations

La principale application industrielle du plomb est la fabrication de batteries d'accumulateurs. Elle a consommé plus de 70 % de la production mondiale du métal, en 1997 [92]. À cause de ses propriétés mécaniques, le plomb a été ou est actuellement utilisé pour la fabrication de tuyaux d'évacuation (et autrefois, d'adduction) d'eau, celle d'éléments de couverture de toits, de terrasses, de balcons, pour l'isolation contre le bruit et les vibrations, la protection de câbles, de fils d'acier ou de lignes téléphoniques. En alliage avec d'autres métaux, il permet de produire des fils et des bâtons de soudure (Pb/Sn), des caractères d'imprimerie (Pb/Sb), des bronzes à ciseler, des projectiles de munitions (le trinitrorésorcinate de plomb est également utilisé comme amorce de munition). La capacité qu'a le plomb d'absorber les

rayonnements X et gamma trouve une application dans la production de matériels de radioprotection. Le minium de plomb PbO_4 (oxyde de plomb utilisé contre la rouille) a longtemps été le matériau de choix pour protéger les pièces de fer ou de fonte de la corrosion. Divers oxydes et sels de plomb sont (ou ont été) employés pour la production de peintures, d'encre, d'émaux, de matières plastiques, de colorants capillaires.

Le plomb est également utilisé en verrerie, notamment pour la production de cristal. Certains sels organiques de plomb entrent dans la composition de lubrifiants. Dans les années 1960, 10 % de la production mondiale de plomb servait à la préparation d'additifs antidétonants des carburants automobiles ; cette production est devenue une application mineure du plomb, l'utilisation de ces additifs étant en voie d'abandon [85, 86, 92].

III.7 Toxicité du plomb

Toute la toxicologie se fonde sur ce que l'on appelle la relation « dose/effet », qui s'exprime simplement de la manière suivante :

- il y a proportionnalité entre l'effet toxique et la dose ;
- il existe pour tout effet toxique une dose « seuil » au-dessous de laquelle cet effet toxique ne se manifeste pas. On peut donc dire que c'est la dose qui fait le poison [95].

L'exposition régulière au plomb peut entraîner de nombreux problèmes de santé regroupés sous le terme de « saturnisme », et pouvant devenir très graves. [96]. Sa toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme, de la faune et de la flore.

III.7.1 Toxicité sur la santé humaine

Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10 % et plus de 90 % se fixent sur les os [97]. Ces intoxications peuvent se présenter sous deux types :

III.7.1.1 Toxicité aiguë

L'intoxication aiguë par le plomb inorganique est rare. Elle ne peut résulter que d'une ingestion massive ou d'une administration parentérale. Elle ne doit pas être confondue avec les manifestations paroxystiques de l'intoxication chronique [98, 99].

Une intoxication aiguë par le plomb tétralkyle pourrait faire suite à une inhalation massive, à une contamination cutanée étendue ou à une ingestion. Elle serait responsable d'une encéphalopathie qui peut être mortelle, évoluant en deux temps :

- dans les heures suivant l'exposition, apparaissent des troubles digestifs (nausées, vomissements, diarrhée) et des atteintes neurologiques centrales : asthénie, céphalées, sensations vertigineuses, anxiété, insomnie ;
- les troubles neurologiques s'aggravent progressivement et apparaissent : un délire, des hallucinations, une agitation, parfois des convulsions, une hypothermie, une hypotension et une tachycardie sont habituelles [100].

III.7.1.2 Toxicité chronique

L'exposition répétée au plomb inorganique produit des effets nocifs dans de nombreux organes et tissus. Les principaux sont neurologiques, néphrologiques et hématologiques.

L'exposition répétée au plomb tétraéthyle peut être responsable de troubles mentaux organiques [101]. Les premiers signes de l'atteinte neurologique centrale sont des céphalées, une asthénie, des troubles du sommeil (insomnie, cauchemars), des difficultés amnésiques et de concentration, une irritabilité, une diminution de la libido et des idées dépressives.

Une étude récente a mis en évidence une liaison entre cancer colorectal et exposition au plomb tétraéthyle [102].

Chez les enfants, des troubles neurologiques moins sévères sont souvent observés : diminution de l'activité motrice, irritabilité, troubles du sommeil, modification du comportement, stagnation du développement intellectuel [97].

III .7.2 Impact sur l'environnement

Dans les sols, le plomb est considéré comme peu biodisponible. Sa responsabilité est par contre clairement établie dans le cas de mortalité d'oiseaux. Les dérivés alkylés sont responsables de mortalité chez des mouettes.

Les formes inorganiques biodisponibles s'accumulent peu chez les végétaux et les vers de terre. Par contre, des bioaccumulations importantes ont été mises en évidence au niveau du phytoplancton, des mollusques filtreurs et des bryophytes, et à un degré moindre chez les poissons et les microcrustacés et les algues [103].

III.8 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, de la physique, de la chimie ou de la biologie, sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des métaux lourds issues en majorité des rejets industriels. Les procédés les plus utilisés sont : la précipitation chimique, extraction par solvant, procédés membranaires ou résines échangeuses d'ions, l'adsorption [104]. De tels traitements, visent à valoriser les déchets par recyclage total ou partiel.

Différents procédés de traitement d'effluent sont présentés dans le tableau 3 :

Tableau 3 : Caractéristique de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées [105].

Procédé	Caractéristique
Adsorption	Procédé non destructif
Biologique	Utilisation de cultures biologiques
Physico-chimique <ul style="list-style-type: none"> • Coagulation • Floculation 	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_2O_2 , $KMnO_4$)
Électrochimie <ul style="list-style-type: none"> • Electrocoagulation • Électrofloculation 	Électrolyse
Oxydation avancée <ul style="list-style-type: none"> • Photochimique • Photocatalytique 	Procédé émergent
Membranaire <ul style="list-style-type: none"> • Filtration • Osmose inverse 	Procédé non destructif de séparation

III.9 Normes de rejets industriels

Le plomb est un toxique cumulatif pour lequel il existe une possibilité d'effets nocifs d'ordre biochimique et neurocomportemental à très faibles doses chez les enfants en bas âge [106].

L'Organisation mondiale de la Santé (OMS) [107], la norme québécoise en vertu du *Règlement sur la qualité de l'eau potable* [91] et la recommandation canadienne estiment la concentration maximale acceptable de plomb permise est de 10 µg/l.

Contrairement aux autres, l'US EPA n'a pas retenu l'étude de Ryu [108] pour l'élaboration de la norme américaine compte tenu du fait que, dans cette étude, la source d'exposition au plomb n'est pas l'eau potable mais la diète [109]. Les résultats de ces études permettent de constater un niveau d'action qui prévoit que les concentrations de plomb des échantillons d'eau de premier jet, prélevé au robinet de résidences à risque, ne doivent pas dépasser 15 µg/l dans plus de 10 % de ces résidences [109, 110].

Tableau 4 : Résumé des normes et recommandations

Norme québécoise	Recommandation canadienne	Norme américaine	Critère de l'OMS
10 µg/l	10 µg/l	15 µg/l	10 µg/l
Prélèvement de l'eau effectué après 5 minutes d'écoulement	Santé Canada ne précise pas le moment du prélèvement mais suggère de chasser l'eau du robinet avant de l'analyser.	Prélèvement de l'eau de premier jet	L'OMS ne précise pas le moment du prélèvement



EXPÉRIMENTALE



HAPITRE I

MATÉRIELS ET MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES

I.1 Introduction

La connaissance intime des caractéristiques pétro-minéralogiques et chimiques ainsi que la dimension des principaux minéraux existants dans le phosphate, est nécessaire pour orienter le choix de valorisation.

Toutefois, la mesure des caractéristiques de ce matériau nécessite l'utilisation d'un échantillon représentatif du lot de matière dont il est issu. L'échantillonnage a été effectué au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés de Bejaia(Algérie), suivant des opérations de réduction granulométrique, d'homogénéisation et de réduction [15].

I.2 Matériels et Réactifs

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.
- **Echantillonneur** : l'échantillonnage de phosphate de différentes granulométries a été réalisé à l'aide d'un échantillonneur de marque RETSCH PT 100.
- **pH-mètre** : Le pH et la température des solutions aqueuses de nitrate de plomb ont été contrôlés à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211 muni d'une électrode en verre pour la mesure du pH et d'une sonde pour la mesure de la température.
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale à $\pm 0,0001$ g.
- **Plaque chauffante** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés sur des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque HEIDOLPH MR HEI-STANDARD. La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tr/min.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution de nitrate de plomb, 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.
- **Conductimètre** : La conductivité de l'eau bi distillée a été mesurée avec un conductimètre à affichage numérique de marque INOLAB. Elle est comprise entre 1,9 et 2,5 μ Sm.

- **Spectrophotomètre** : Pour la mesure des absorbances des nos solutions de nitrate de plomb, nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique (S.A.A) à flamme, de marque THERMO FICHER SCIENTIFIQUE DE TYPE ICE 3500.

Flamme/four/Hydrures avec une flamme acétylène/air (2 600 K), assisté par un microordinateur muni d'un logiciel (SOLAAR).

- **Four** : Le traitement thermique de la fraction phosphatée fine (FF), est réalisé dans un four de marque NABERTHERM, muni d'un système de contrôle de température. Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffés directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et un palier de 1h à la température finale.

I.2.2 Produits chimiques

- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 35-37 % et de masse molaire égale à 36,5 g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).
- Hydroxyde de sodium (NaOH), pureté 98 %, et de masse molaire = 40g/mol, de marque (BIOCHEM CHEMOPHARMA).

I.2.3 Adsorbant

L'adsorbant utilisé dans notre étude est un phosphate naturel algérien. il provient de la région de Kef Sennoun, situé à 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.

I.2.4 Adsorbat

Nous nous somme intéressées dans notre étude à l'adsorption de plomb en solution Pb^{2+} sous forme de nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$) dont nous donnons dans le tableau quelques caractéristiques physiques et chimiques.

Tableau 5 : Quelques propriétés physiques et chimiques de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [12].

Nom	Aspect	Masse atomique (g/mol)	Odeur	Point de fusion (°C)	Densité	Solubilité	Indications de danger
Nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Solide blanc	331,20	Inodore	470	4,53	Très soluble dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque	Toxique Dangereux pour l'environnement

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

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour caractériser notre adsorbant : La diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). La surface spécifique de notre échantillon 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 [111].

- **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 ;

Les rendements massiques calculés après tamisage sont représentés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Rendements massiques des différentes fractions de phosphate.

Dimensions des fractions granulométriques (μm)	Rendement massique (%)
FF	35,29
FIF	50,70
FIG	10,35

D'après les résultats du tableau 8, le rendement massique va dans l'ordre suivant: FIF>FF>FIG.

I.4 Méthodes de caractérisation

I.4.1 Spectrophotométrie d'adsorption atomique (S.A.A)

La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'absorption (Figure 1) par les éléments à l'état atomique d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser ; ainsi son spectre d'émission correspond exactement au spectre d'absorption de l'élément à analyser. Autrement dit, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cible » donc induisent des transitions électroniques ce qui provoque l'absorption [112].

Le principe de la spectrophotométrie d'absorption atomique est schématisé sur la figure 12 [112].

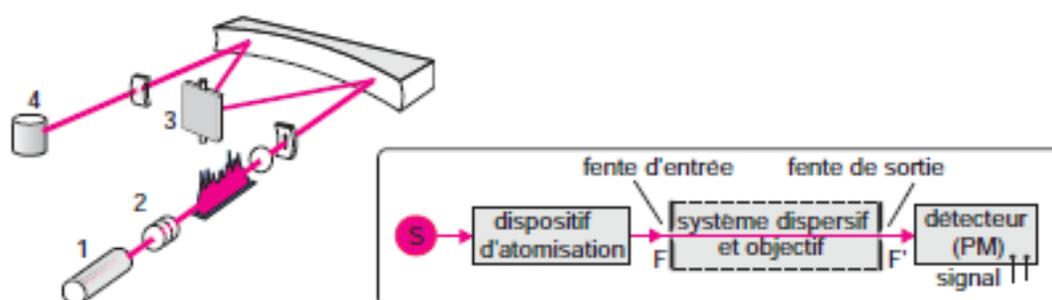


Figure 12 : Principe de l'absorption atomique d'un appareil commercial d'absorption atomique monofaisceau ; **1** : source (lampe spectrale); **2** : flamme du brûleur ; **3**: monochromateur à réseau ; **4**: détecteur (photomultiplicateur).

La source de lumière délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser. Le faisceau lumineux tombe ensuite sur une flamme ou un four en graphite dans lequel se trouvent les atomes « cible ». Malgré la température élevée, la très grande majorité de ceux-ci sont restés à l'état fondamental. Sous l'effet du rayonnement et puisque la condition de résonance est remplie, des atomes passent de l'état fondamental à un état excité ; une partie du rayonnement est ainsi absorbé.

Le monochromateur sert à sélectionner une bande de longueur d'onde ou d'énergie au centre de laquelle se trouve la raie avec laquelle on veut travailler. Sa présence est indispensable puisque l'on peut être amené à changer de raie caractéristique pour un même élément ou à analyser un autre élément ; bien sûr, il faut, dans ce dernier cas, changer la source lumineuse.

Enfin un détecteur, le plus souvent un tube photomultiplicateur, mesure l'intensité transmise. Le principe de l'analyse quantitative est exactement le même que pour la spectrométrie UV/visible ou la spectrométrie infrarouge [112].

L'absorbance est la grandeur la plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de *Beer-Lambert* [112]:

$$A = \log I_0/I = \sum_i^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad (28)$$

Où :

A : Désigne l'absorbance;

I₀ : Intensité du rayon incident.

I : Intensité du rayon transmis;

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

l: est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de la flamme ou du four en graphite) (cm) ;

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

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

I.4.1.1. Dosage par absorption atomique

Dans la pratique, on réalise une courbe d'étalonnage (Figure 3) avec une gamme étalon. Pour les concentrations faibles (quelques mg/l en général), l'absorbance est proportionnelle à la concentration (la loi de *Beer - Lambert* est suivie) et on obtient une droite. En revanche, pour les concentrations plus élevées, on note un écart grandissant à la linéarité à mesure que la concentration augmente. Il suffit ensuite de mesurer l'absorbance d'une solution inconnue pour déduire sa concentration en analyte [112].

I.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines, comme les minéraux argileux.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg (figure 13)

$$2d_{hkl}\sin\theta = n \cdot \lambda \quad (29)$$

Avec :

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

θ : Angle d'incidence des rayons X ;

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : Longueur d'onde des rayons X.

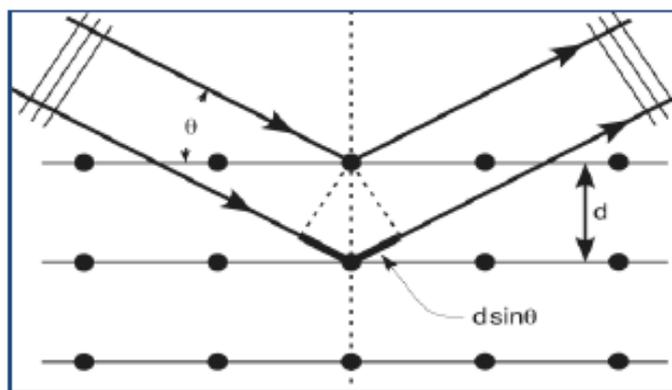


Figure 13 : Schéma représentant le principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par les indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction (figure 14) [113].

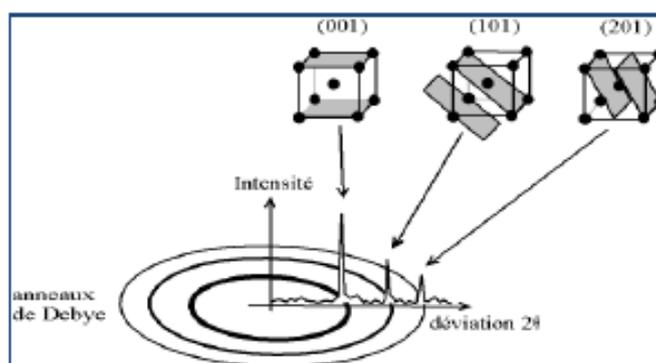


Figure 14 : Schéma représentant les pics de diffraction et les plans atomiques.

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

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

I.4.3 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou SEM (Scanning Electron Microscopy) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces dernières sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0.4 et 20 nm.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Quanta 200. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive [114].

I.4.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'infrarouge analytique met à profit la plage des radiations électromagnétiques comprise entre 1 et 50 μm pour identifier ou doser des composés par des procédés basés sur l'absorption ou la réflexion de la lumière par l'échantillon. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier, offre de nombreuses possibilités de traitement des spectres et permet des applications dans l'analyse de micro-échantillons structurés (microanalyse infrarouge) [115].

L'absorption de l'échantillon, qui varie suivant la longueur d'onde des radiations émises par la source, est présentée sur un document de base obtenu avec le spectromètre, et appelé *spectre infrarouge*. Sur le graphe il est souvent remplacé par son pourcentage (% T) ou par l'*absorbance*, $A = \log(1/T)$. Enfin, il est très fréquent de substituer aux longueurs d'onde leur équivalent exprimé en *nombre d'onde* dont les unités sont en cm^{-1} ou kaysers.

I.4.4.1 Principe de fonctionnement

Les radiations issues de la source polychromatique 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, recombinaés 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 ADC 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 $I = f(\lambda)$ [115].

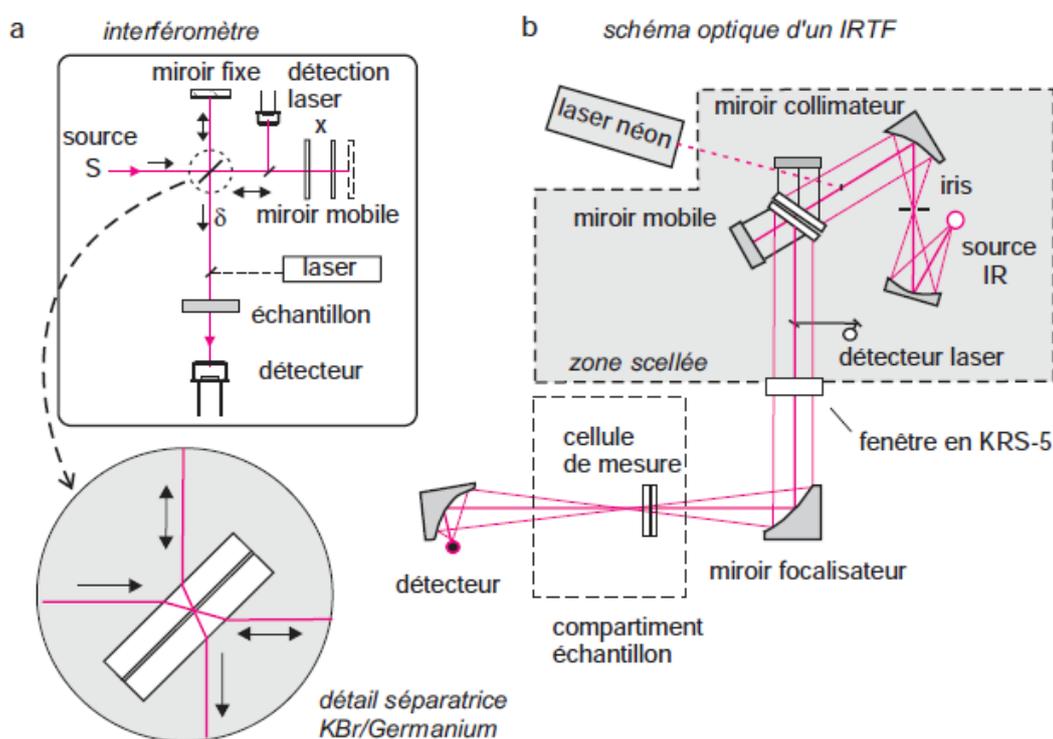


Figure 15 : Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier.

- a) Interféromètre de Michelson avec, quelques détails au niveau de la séparatrice ;
 b) diagramme optique d'un spectrophotomètre à simple faisceau (dessin du modèle 8 300 de la société Shimadzu).

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

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

I.4.5 Mesures texturales (Méthode B.E.T)

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

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (30)$$

Avec :

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

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

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

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

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

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

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K).

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

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

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

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

($V_m = 1/\alpha + \beta$ et $C = 1/\beta \cdot V_m$). Connaissant V_m , on peut déterminer la surface spécifique BET (S_{BET}) à partir de la relation I.4 :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (31)$$

Avec :

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

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

σ : la surface occupée par une molécule de vapeur

(pour l'azote à 77,35 K, la valeur admise de σ est de $16,2 \text{ \AA}^2$)

$$S_{BET} = 4,356 V_m \quad (32)$$

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

$$V_p = \frac{M \cdot V_{ads}}{\rho \cdot V_M} \quad (33)$$

Avec :

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

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

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

I.4.5.1 Technique expérimentale

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

Avant toute mesure d'adsorption, les échantillons de phosphates ont été dégazés à 200°C pendant 14 heures sous 10^{-9} Pa . Cette préparation a pour but de débarrasser la surface des solides de toutes les espèces (H_2O , CO_2 ...) retenues par adsorption physique et de permettre ainsi d'avoir des mesures reproductibles. La cellule d'adsorption contenant le

matériau adsorbant est immergé dans un bain cryogénique contenant de l'azote liquide. Ainsi, les tests d'adsorption ont été réalisés à, la température de l'azote liquide (77k).

I.5 Application des phosphates naturels dans l'adsorption du nitrate de plomb

Après la caractérisation des phosphates naturels utilisés, nous avons étudié l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du plomb par les phosphates de différentes fractions granulométriques : FF, FIF et FIG.

I.5.1 Paramètres étudiés

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

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

I.5.2 Préparation des solutions

La solution mère de concentration en Pb^{2+} égale à 1g/l, a été préparée en faisant dissoudre 1,5418g de $Pb(NO_3)_2$ dans un litre d'eau bi distillée.

Le pH est ajusté à l'aide de la solution de NaOH, ou HCl, de concentrations égales à 0,5N.

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

I.5.3 Protocole expérimental

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

Une certaine quantité de phosphate est introduite dans l'erlen avec 100ml de la solution de $Pb(NO_3)_2$ à une concentration donnée C_i (mg/l).

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

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

Nous donnons sur la figure 16, le schéma du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'adsorption.

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

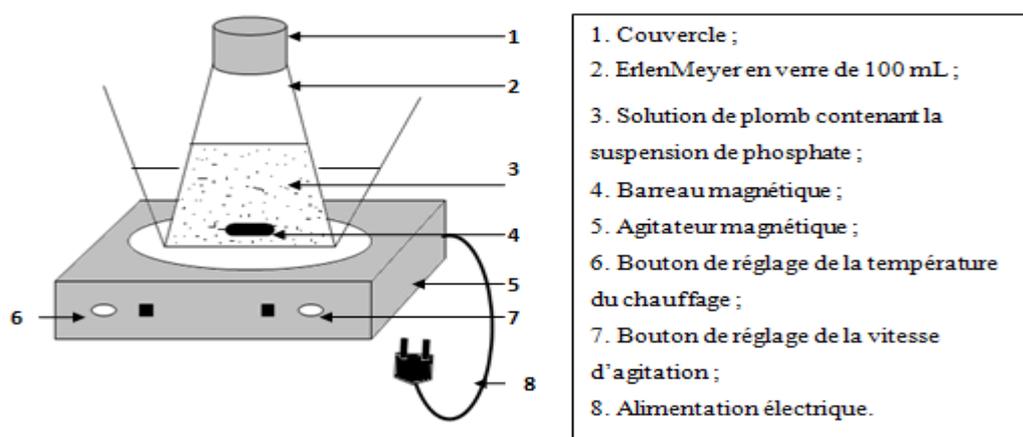


Figure 16 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

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. Pour avoir une meilleure précision, les courbes d'étalonnage sont calculées pour des densités d'absorbance ne dépassant pas l'unité et suivant le pH de la solution.

I.5.4.1 Préparation des solutions étalons

Les solutions étalons de concentrations variant de 0.5 à 10 mg/l, ont été préparées par dilution d'une solution mère de concentration égale à 1000 mg/l en Pb^{2+} et analysées par S.A.A.

La figure 17, représente les courbes d'étalonnage déterminées à différents pH.

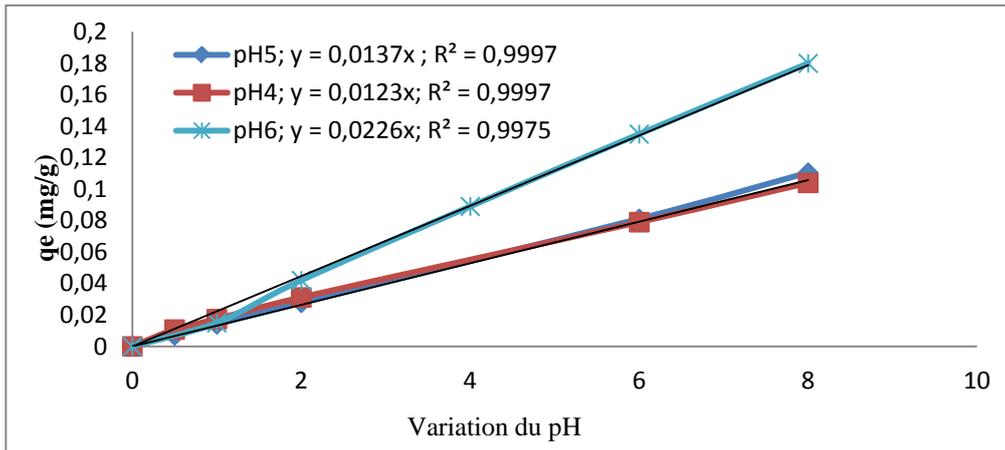


Figure17 : Représentation des courbes d'étalonnage déterminées à différents pH.

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

La quantité (q_t) en Pb^{2+} fixée à l'instant t sur l'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (34)$$

Avec :

q_t : Quantité de Pb^{2+} fixée à l'instant t par gramme d'adsorbant : (mg/g) ;

C_i : Concentration initiale de la solution de Pb^{2+} à un pH donné avant l'ajout de l'adsorbant : (mg/l) ;

C_t : Concentration résiduelle de la solution à l'équilibre (mg/l) ;

V : Volume de la solution (l) ;

m: Masse de l'adsorbant séché (g).

I.5.4 Détermination du taux de plomb éliminé (% élim)

Il est déterminé par la relation suivante :

$$\% \textit{élim} = \left(\frac{c_i - c_e}{c_i} \right) \times 100 \quad (35)$$

Avec : C_e : Concentration résiduelle du plomb à l'équilibre [116].



RÉSULTATS ET DISCUSSION

II.1 Caractérisation physico-chimique des adsorbants

II.1.1 Analyse minéralogique par la diffraction des rayons x (DRX)

Les résultats obtenus pour les échantillons étudiés sont représentés dans les diffractogramme de la figure 18.a.

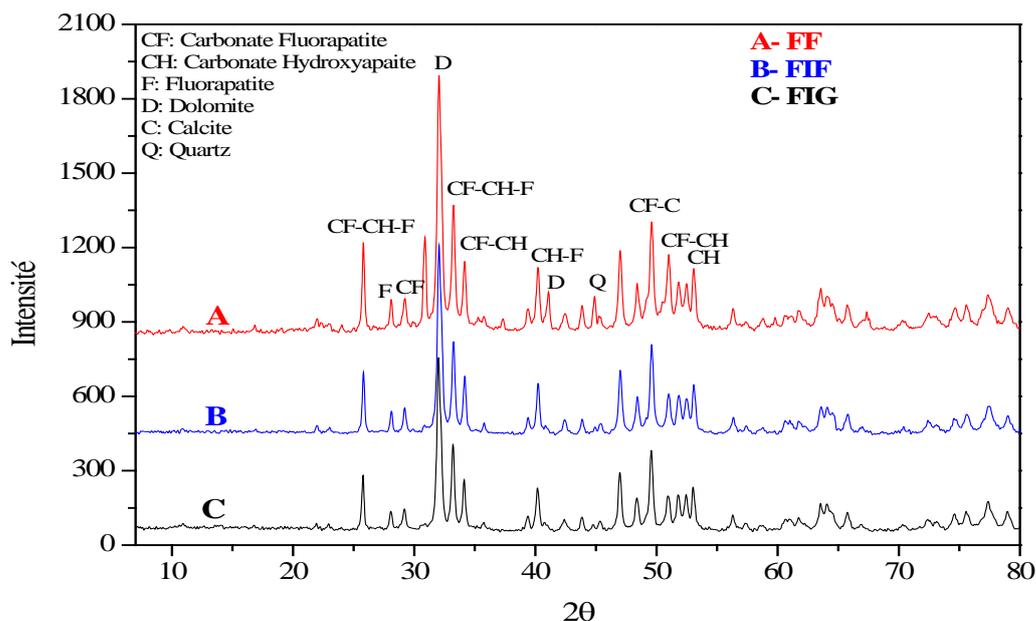


Figure 18.a : Diffractogramme de RX des échantillons FF, FIF et FIG.

Les espèces minérales identifiées pour les échantillons étudiés sont représentées sur le tableau 7

Tableau 7 : Composition des phosphates de différentes granulométries

Type d'échantillon	Minéraux principaux	Minéraux accessoires
FF	Dolomite	Dolomite, Fluorapatite.
FIF	Hydroxylapatite, carbonate Hydroxylapatite, Fluorapatite.	Dolomite, Quartz
FIG	Fluorapatite, Hydroxylapatite, Carbonate Hydroxylapatite,	Dolomite, Quartz

Il ressort des résultats obtenus par l'analyse minéralogique des échantillons étudiés la présence des principaux minéraux recherchés tel que l'Hydroxylapatite, Carbonate Hydroxylapatite, Fluorapatite et Dolomite comme matériaux principale, le Quartz et la dolomite, en faibles quantités (figure 18.a).

La composition minéralogique des fractions granulométriques (FF, FIF et FIG) a montré une nette différence entre la fraction fine (FF) et les fractions intermédiaires (FIF et FIG). En effet, les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans la fine que dans les tranches intermédiaires. En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans la fraction fine.

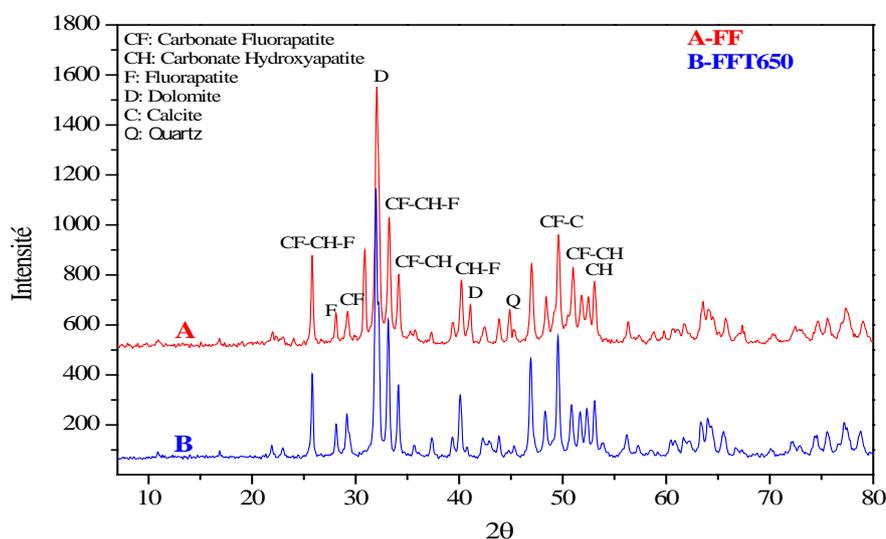


Figure 18.b : Diffractogramme de RX des échantillons FF et FFT650.

Les espèces minérales identifiées pour les FF et FFT650 sont représentées sur le tableau 8.

Tableau 8 : Composition des phosphates fraction fines et fines traités à 650°C.

Type d'échantillon	Minéraux principaux	Minéraux secondaires
FFT650°C	Fluorapatite, lime.	Dolomite, Hydroxylapatite.
FF	Dolomite	Dolomite, Fluorapatite.

Les résultats montrent une différence remarquable dans la composition minéralogique de la FF et la FFT650. En effet, les raies caractéristiques des éléments dolomitiques sont moins intenses dans la FFT650 que dans la FF. On remarque l'apparition d'une raie caractéristique de l'oxydes de calcium (CaO) cela est du à la décomposition de la dolomite.

II.1.2 Analyses par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses par spectroscopie infrarouge de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque SCHIMADZU 8300, balayant le domaine de fréquence allant de 4000 à 400 cm^{-1} . La technique des pastilles KBr a été utilisée avec un rapport massique : 20 mg de l'échantillon dans 80 mg de KBr ; Les spectres IR obtenus sont rapportés dans les figures 19.a et 19.b.

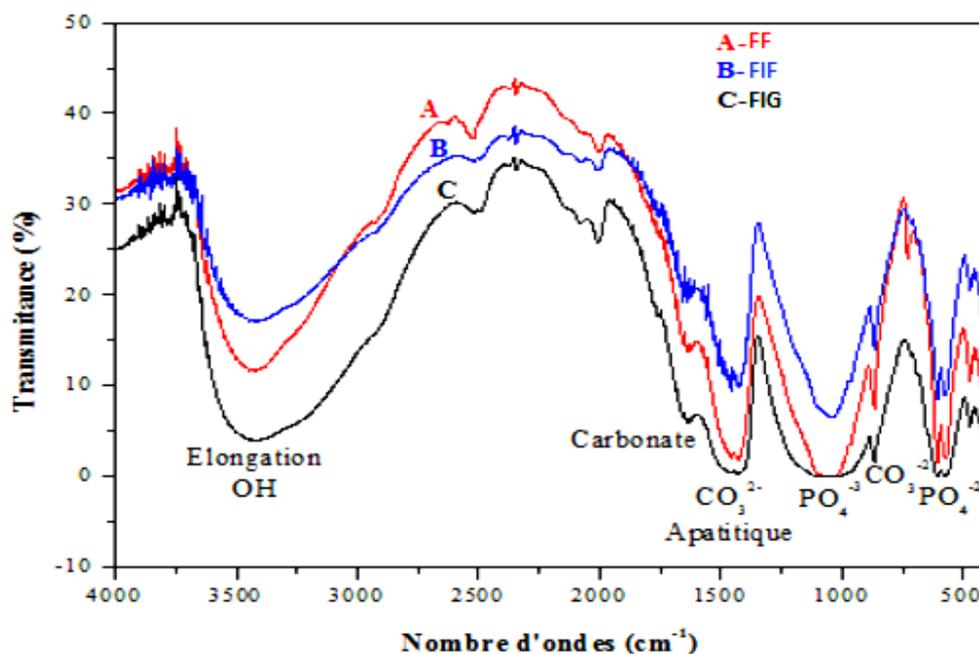


Figure 19.a : Spectres IR des échantillons FF, FIF et FIG.

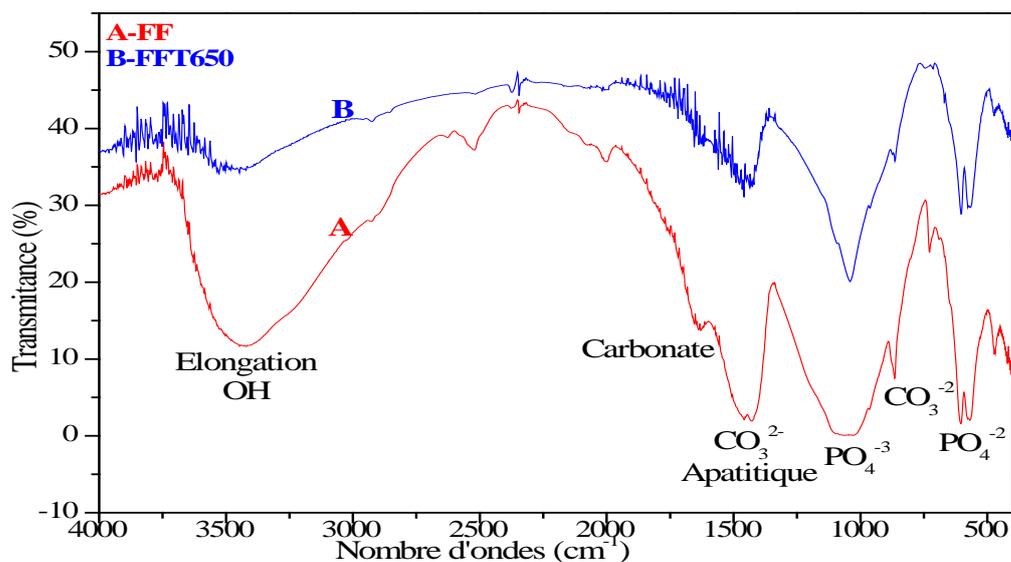


Figure 19.b : Spectres IR des échantillons de phosphates FF et FFT650.

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

Tableau 9 : Position et identification des bandes observées par IR des échantillons étudiés [62,117].

Position en (cm^{-1}) et intensité des bandes	Identification des bandes
558, 614	Ions PO_4^{2-}
1031, 1040, 1056	Ions PO_4^{3-}
1428, 1470	CO_3^{2-} apatitique
1641	CO_3^{2-}
2011	P-H
3422, 3455	Élongation OH, OH lié au $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Il ressort de ces résultats que :

Les échantillons FF, FIF et FIG ont mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite. Toutefois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments

phosphatés et des ions hydroxyles OH^- se distingue clairement entre ces échantillons. On remarque que les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans FIF, FIG que dans FF, ce qui nous amène à déduire que ces fractions sont plus riches en phosphate contrairement à FF.

Les échantillons FF et FFT650 ont enregistré également plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite. Les pics caractéristiques des phosphates et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans la FFT650. Ce qui nous amène à déduire que le procédé de traitement a amélioré la qualité du minerai en matière de 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 [118] :

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

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

Les courbes d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77,35 K) ont été obtenues à l'Institut Européen des Membranes (Montpellier, France). Les molécules d'eau et de dioxyde de carbone contenues dans la structure poreuse des échantillons ont été éliminées par dégazage pendant 14 heures, sous vide à une température de 473K.

L'isotherme d'adsorption est obtenue par introduction séquentielle de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77,35 K) et sous pression atmosphérique, on détermine alors la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans le chapitre I. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77,35 K obtenues sur les deux adsorbants (FF et FIG) sont tracées sur les figures (20.a, 20.b)

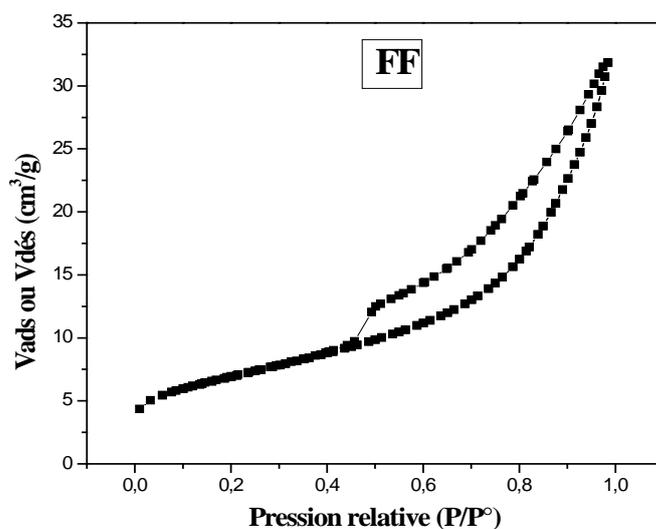


Figure 20.a : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la fraction fine (FF).

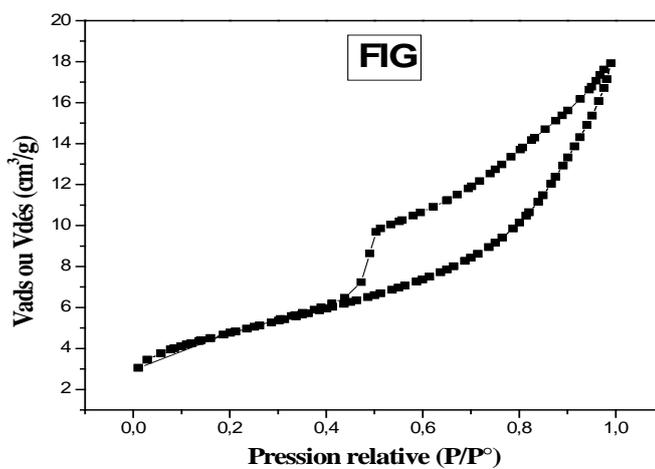


Figure 20.b : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la fraction intermédiaire grossière (FIG).

La forme des isothermes d'adsorption-désorption obtenues sur les deux adsorbants s'apparentent au type II de la classification de l'I.U.P.A.C en raison de l'absence de palier de saturation aux grandes pressions relatives qui caractérise la forme des isothermes de type IV.

La boucle d'hystérésis observée d'après ces isothermes semble qu'elle est de type H₃ qui est observée avec des solides composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.

Nous rassemblons sur la figure 21, les courbes d'adsorption et désorption de l'azote sur les deux adsorbants (FF et FIG).

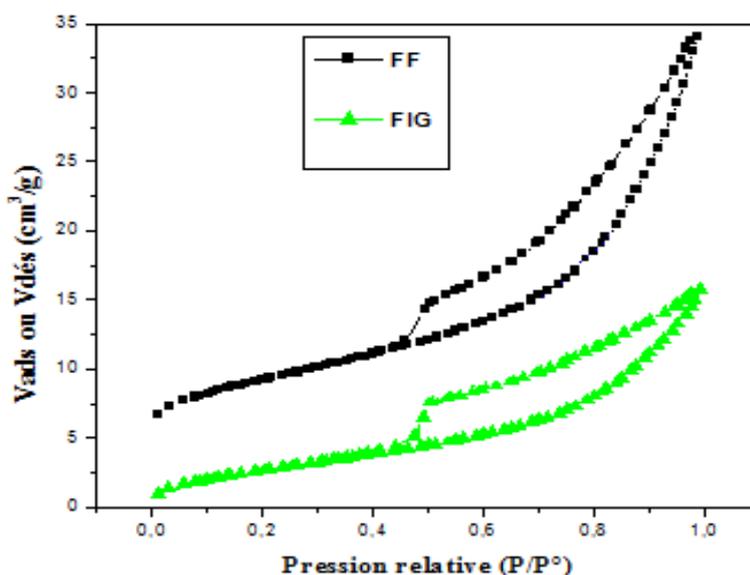


Figure 21 : Isothermes d'adsorption d'azote pour les fractions (FF et FIG).

Nous remarquons une augmentation du volume de gaz adsorbé selon l'ordre : FIG < FF. Cela peut être dû à l'augmentation de la surface spécifique.

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, rappelons que l'équation BET est utilisé en pratique sous sa forme linéaire :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (36)$$

On détermine la surface spécifique par la méthode BET en reportant sur un graphe les valeurs du premier membre de l'équation BET $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$.

On obtient une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β permettant de déterminer les constantes V_m et C et donc la surface spécifique.

Nos résultats sont représentés sur les figures (22.a, 22.d).

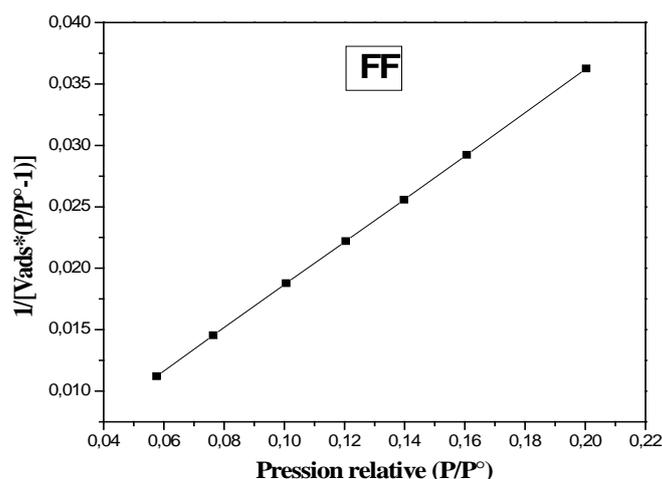


Figure 22.a : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur la fraction fine (FF).

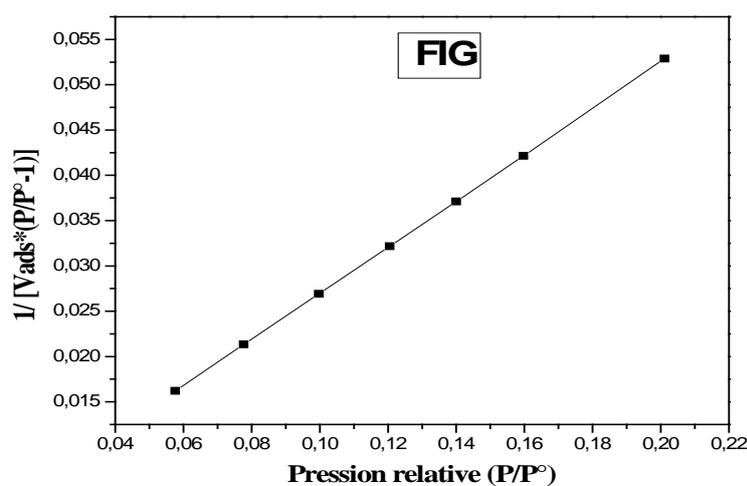


Figure 22.b : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur la fraction intermédiaire grossière (FIG).

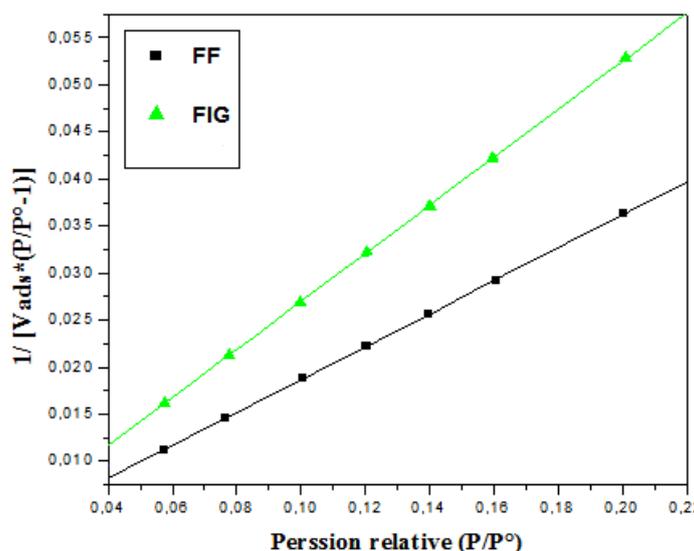


Figure 23 : Courbe BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77,35 K sur les deux fractions phosphatées (FF et FIG).

L'exploitation des pentes et des ordonnées à l'origine de ces droites nous permet d'accéder à la constante C et V_m , afin de déduire la surface spécifique de chaque échantillon. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Données du modèle BET pour les deux adsorbants.

Dimensions des adsorbants (μm)	α (pente)	β (ordonnée à l'origine)	C	V_m (cm^3/g d'adsorbant)
FF	0,175	0,001	155,897	5,673
FIG	0,255	0,001	174,009	3,897

Il est évident, de vérifier la cohérence des valeurs de C et V_m calculés par la loi BET par les trois tests suivants [119] :

- La valeur de V_m calculée à partir de l'équation BET doit être comprise entre les valeurs expérimentales du volume adsorbé dans le domaine de pression choisis pour appliquer la loi BET.
- La valeur de la pression relative (P/P_0) calculée à partir de C , $\left(\frac{P}{P_0}\right)_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C+1}}$ doit coïncider avec l'abscisse du point lu directement sur l'isotherme d'adsorption et pour lequel $V_{\text{ads}}=V_m$.

- La valeur de $V_{ads} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)$ augmente en même temps que $\frac{P}{P_0}$
- dans le domaine où l'équation transformée BET s'applique.

➤ **Pour la fraction fine (FF) :**

Les trois tests sont vérifiés :

Test 1 :

La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisies pour appliquer la loi BET, $5,452 < V_m = 5,673 < 6,911$ avec $5,452 \text{ cm}^3/\text{g}$ la valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,057 et la valeur $6,911 \text{ cm}^3/\text{g}$ celle correspondant à la pression relative 0,20.

Test 2 :

$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C+1}} = \frac{1}{\sqrt{155,897+1}} = 0,0741$, Cette valeur est bien une valeur comparable à

l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{ads} = V_m = 5,673 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Test 3 :

Dans le domaine $0,057 \leq P/P_0 \leq 0,20$, le terme $V_{ads} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 .

Donc les valeurs de C et de V_m calculées à partir de la loi BET pour la FF sont cohérentes.

➤ **Pour la fraction grossière FIG :**

Les trois tests sont vérifiés :

Test 1 :

La valeur de V_m est comprise entre les valeurs expérimentales choisies pour appliquer la loi BET, $3,773 < V_m = 3,897 < 4,760$ avec $3,773 \text{ cm}^3/\text{g}$. La valeur du volume adsorbé correspondant à la pression relative 0,057 et la valeur $4,760 \text{ cm}^3/\text{g}$ celle correspondant à la pression relative 0,201.

Test 2:

$\left(\frac{P}{P_0}\right)_{V_m} = \frac{1}{\sqrt{C+1}} = \frac{1}{\sqrt{174,009+1}} = 0,0704$. Cette valeur est bien une valeur comparable à

l'abscisse du point correspondant pour lequel $V_{ads} = V_m = 3,897 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Test 3 :

Dans le domaine $0,057 \leq P/P_0 \leq 0,201$, le terme $V_{ads} (1-P/P_0)$ augmente en même temps que P/P_0 .

Donc les valeurs de C et de V_m calculées à partir de la loi BET pour la FIG sont cohérentes.

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 [119]. Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ($P/P_0 = 1$), il est habituellement exprimé en cm^3 de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenu en conditions STP (standard temperature pression) par le coefficient de conversion qui est égal à 0,001547 [120].

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 nos adsorbants. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Volume poreux total et surface spécifique des deux adsorbants.

Adsorbant	P/P_0	Volume poreux total (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)
FF	0,971	0,045839	24,6993
FIG	0,975	0,025853	16,9671

Nous constatons que la surface BET ainsi que le volume poreux des deux adsorbants varie dans le sens suivant : $\text{FF} > \text{FIG}$.

II.1.3.4 Etude de la porosité

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

L'estimation de cette épaisseur t est tirée [120] :

$$\text{Soit de l'équation de Halsey : } t = 3,54 * \left(-5 * \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)\right)^{1/3} \quad (37)$$

Soit de l'équation de Harkins-Jura :
$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \text{Log}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{0,5} \quad (38)$$

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 (ultramicro pores et supermicropores), dans ce cas, on observe une pente décroissante aux faibles pressions, soit à une condensation capillaire dans les mesopores traduit par une pente croissante aux pressions relatives élevées. Les résultats obtenus pour la fraction fine, sont tracés sur les figures 24.

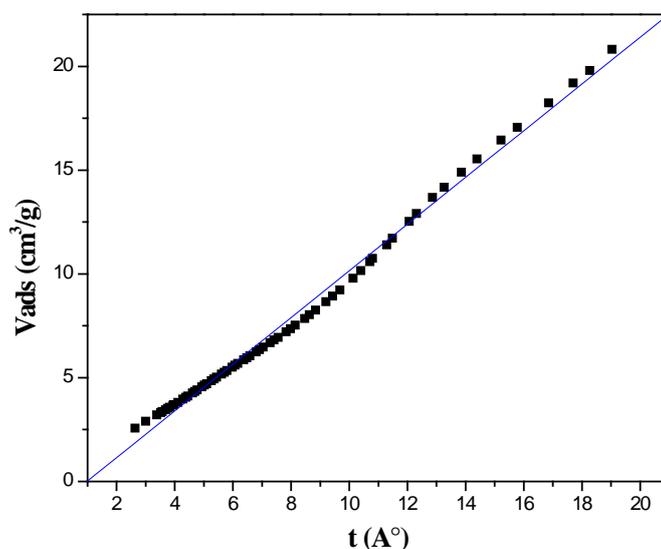


Figure 24 : Diagramme t-plot pour la FF.

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 [121]. 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 12 sont portées l'ensemble des valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire donnés par Harkins & Jura.

Tableau 12 : valeurs de l'épaisseur et du volume adsorbé de la couche multimoléculaire données par Harkins & Jura.

P/P_0	t (A°)	V_{ads} (cm ³ /g)	P/P_0	t (A°)	V_{ads} (cm ³ /g)
0,010548416	2,6377	2,5690	0,401260451	5,7001	5,2623
0,030185947	3,0002	2,8947	0,413748565	5,7903	5,3445
0,064357108	3,3789	3,2020	0,437973960	5,9698	5,4993
0,079879038	3,5162	3,3163	0,451348274	6,0717	5,5981
0,086209186	3,5688	3,3619	0,463444363	6,1657	5,6823
0,100430639	3,6816	3,4522	0,488764515	6,3689	5,8584
0,111526740	3,7656	3,5201	0,501433253	6,4740	5,9610
0,120127462	3,8287	3,5739	0,514440217	6,5847	6,0605
0,136550011	3,9455	3,6715	0,538564346	6,7976	6,2428
0,140209945	3,9709	3,6945	0,550754558	6,9095	6,3508
0,160437948	4,1088	3,8108	0,564562224	7,0398	6,4696
0,186751354	4,2827	3,9624	0,588761293	7,2788	6,6837
0,201085471	4,3759	4,0475	0,602015095	7,4158	6,8184
0,212257686	4,4479	4,1150	0,614665624	7,5510	6,9444
0,237076805	4,6071	4,2567	0,639197927	7,8270	7,2044
0,250772363	4,6948	4,3383	0,651958599	7,9784	7,3568
0,261928046	4,7663	4,4051	0,665333635	8,1434	7,5271
0,287477261	4,9309	4,5526	0,689982813	8,4666	7,8431
0,301446520	5,0216	4,6387	0,702002721	8,6342	8,0319
0,312985718	5,0971	4,7099	0,716096614	8,8399	8,2520
0,337536335	5,2598	4,8554	0,739285695	9,2028	8,6599
0,350907080	5,3498	4,9422	0,752890544	9,4317	8,9295
0,363424778	5,4351	5,0209	0,766644417	9,6766	9,2238
0,388204624	5,6074	5,1734	0,790046744	10,1294	9,7913

Nous avons tracé sur figure 25 la variation de l'épaisseur de la multicouche en fonction des pressions relatives.

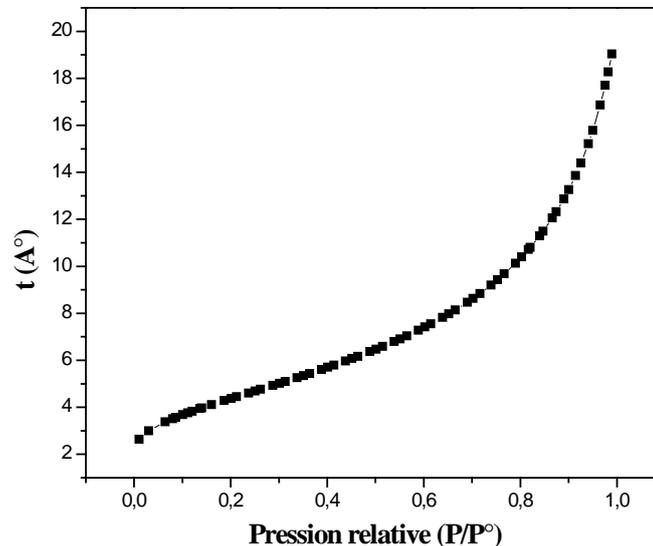


Figure 25 : Variation de l'épaisseur t de la multicouche pour la FF.

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 [119].

II.1.4 Observations au Microscope Électronique à Balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction « faisceau incident-matériau » (en particulier les électrons secondaires) sont transformés en signal électrique. Ce signal module l'intensité du faisceau d'un tube d'oscilloscope ou de télévision à balayage synchrone. L'image est obtenue après le balayage complet sur l'écran [13, 122].

Les micrographies obtenues sont représentées sur les figures (26.a, 26.b, 26.c, 26.d). D'une façon générale, elles confirment la présence des éléments phosphatés, de la dolomite, du quartz, du feldspath et parfois des argiles.

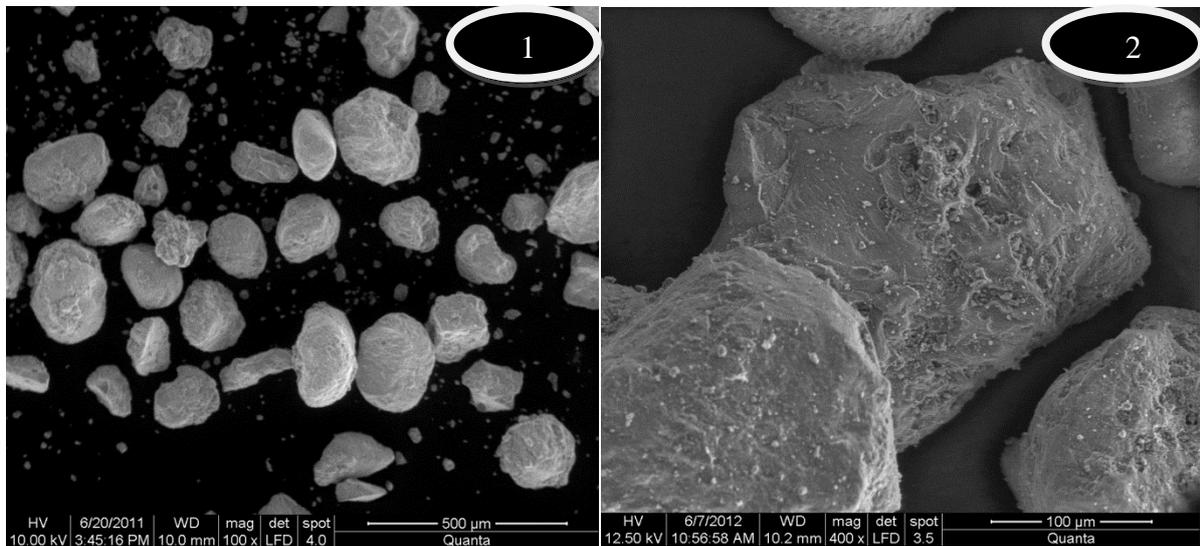


Figure 26.a : Micrographies au MEB du phosphate FIF.

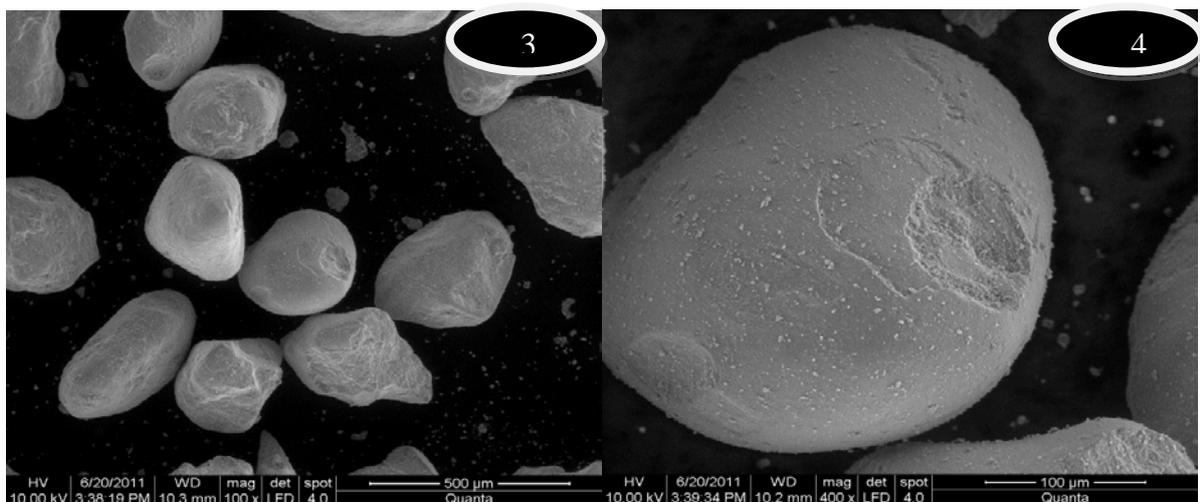


Figure 26.b : Micrographies au MEB du phosphate FIG.

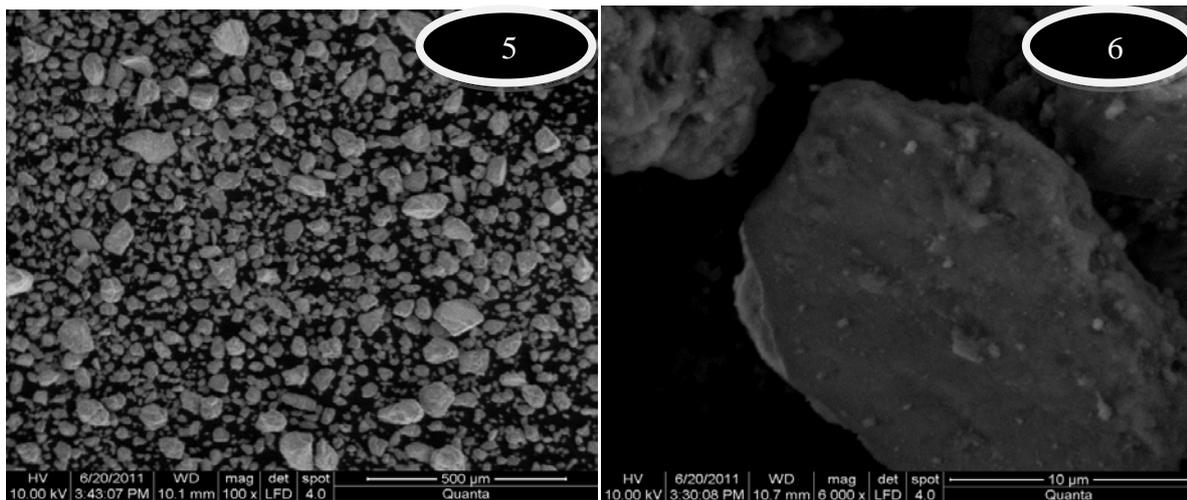


Figure 26.c : Micrographies au MEB du phosphate FF.

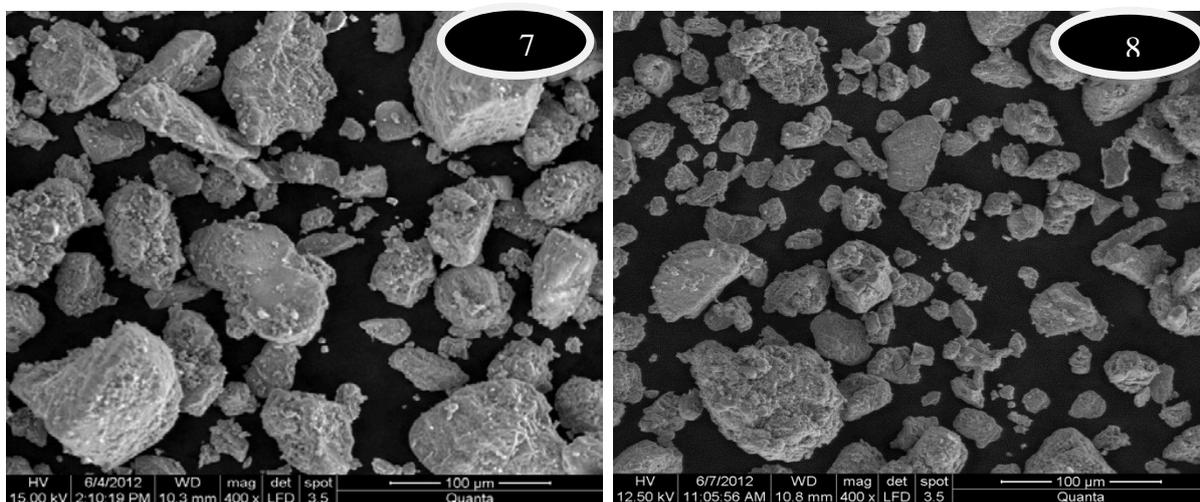


Figure 26.d : Micrographies au MEB du phosphate FF traité à 650 °C et 750 °C.

Il ressort des figures (26.a, 26 .b, 26.c, 26.d) les points suivants :

Photo 1 et 2. Vue d'ensemble dominée par une forte puissance de grains phosphatés de forme et de taille variés de l'échantillon FIF.

Photo 3 et 4. Grains de phosphate englobés dans un ciment dolomitique de l'échantillon FIG.

Photo 5 et 6. Vue d'ensemble dominée par une forte puissance de cristaux dolomitiques et d'éléments phosphatés fins de l'échantillon de phosphate de la fraction FF.

Photo 7. 8. Formation d'agrégats principalement de la dolomite.

Les micrographies obtenues par MEB font ressortir les points suivants :

- ✓ la présence des éléments phosphatés sous de nombreux aspects : taille, forme et structure.
- ✓ l'abondance des grains composites ; constitués essentiellement de phosphates et de la dolomite.
- ✓ La fraction fine (FF) présente une gangue dolomitique plus marquée que celle des échantillons des fractions intermédiaires (FIF et FIG), contrairement aux éléments phosphatés.
- ✓ La fraction fine (FF) présente une domination de la dolomite par rapport a la fraction fine traité à 650 °C (FFT650).

II.2 Résultats et discussions des tests d'adsorption

Cette partie comporte l'étude du comportement des différentes fractions de phosphates utilisées (FF, FIF, FIG) à titre comparatif, vis-à-vis de l'adsorption des ions Pb^{2+} . Dans un premier temps, nous étudierons l'influence de certains paramètres sur la quantité d'ions Pb^{2+} adsorbée par les trois adsorbants.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la cinétique d'adsorption des ions Pb^{2+} par les trois adsorbants, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence du traitement sur la quantité de Pb^{2+} adsorbée.

II.2.1 Étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de Pb^{2+}

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement, le temps de contact, la granulométrie de l'adsorbant, le pH initial de la solution. Toutes les analyses de la SAA ont été réalisées à une longueur d'onde $\lambda = 217 \text{ nm}$ qui correspond à la longueur d'onde maximale des ions Pb^{2+} .

II.2.1.1 Influence du temps de contact et de la concentration initiale en ions Pb^{2+}

L'étude de l'influence du temps de contact a été réalisée sur des phosphates de différentes granulométries : Fraction fine (FF), fraction intermédiaire fine (FIF), fraction intermédiaire grossière (FIG).

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption des ions Pb^{2+} par les trois adsorbants comme premier paramètre, est de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption. L'étude a été réalisée pour des concentrations en ions Pb^{2+} (20, 40 et 60 mg/l).

Les résultats obtenus des essais d'adsorption des ions Pb^{2+} sur les différentes granulométries de phosphate (FF, FIF, FIG) sont représentés graphiquement sur les figures (27.a, 27.b et 27.c) :

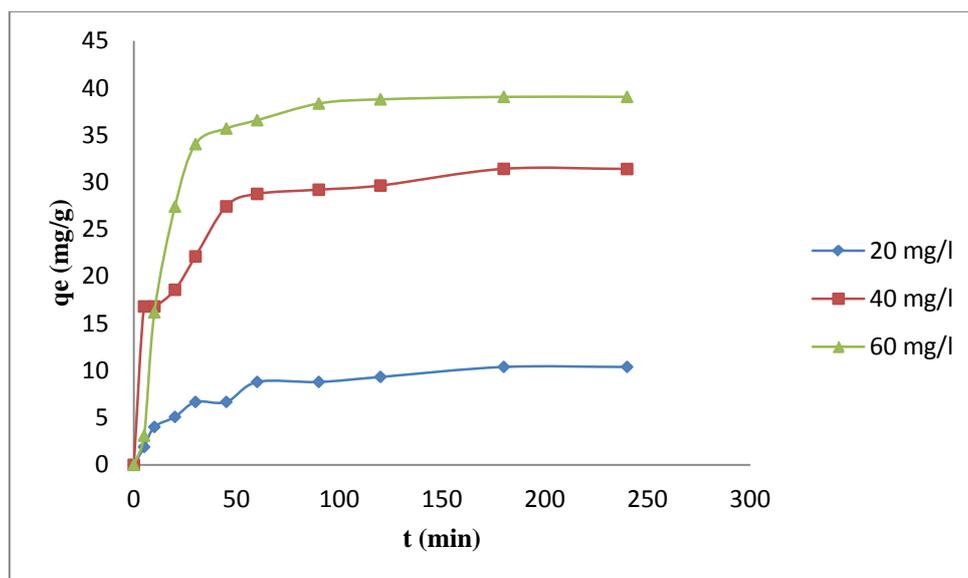


Figure 27.a : Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par FF en fonction du temps de contact (pH=6; m=1 g ; T=20°C ; w=300 tr/min).

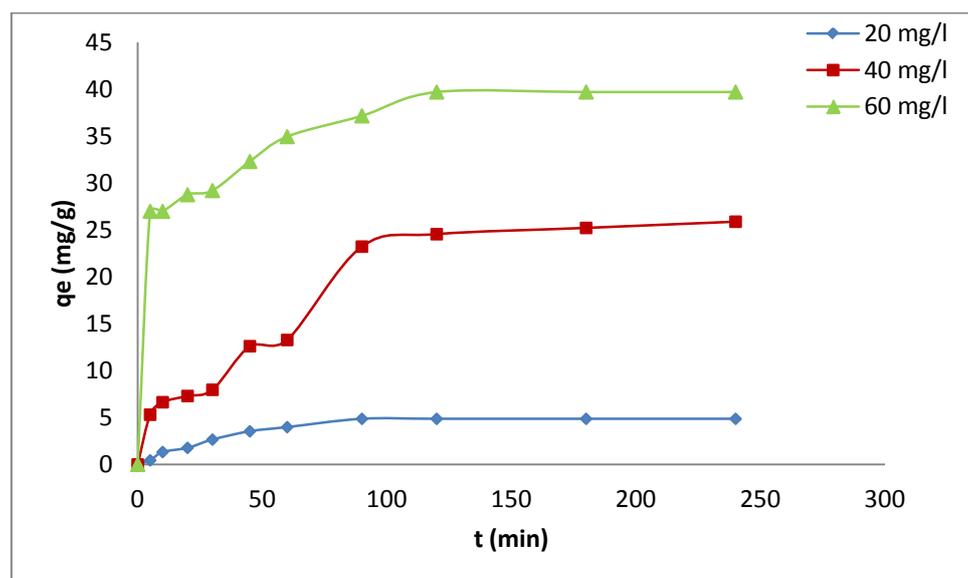


Figure 27.b : Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par la FIF en fonction du temps de contact (pH = 6; m = 1 g ; T=20°C ; w = 300 tr/ min).

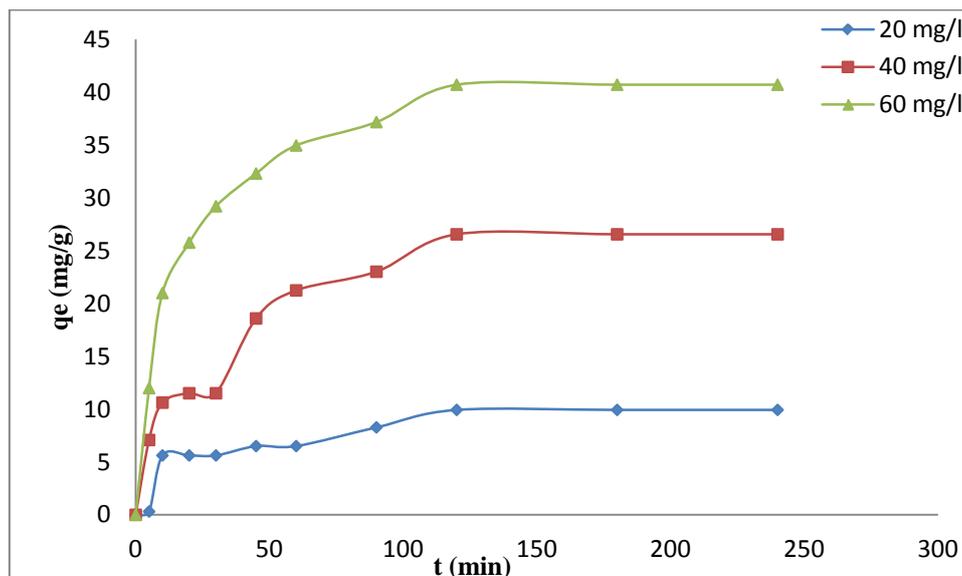


Figure 27.c : Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par la FIG en fonction du temps de contact (pH =6 ; m = 1 g ; T=20°C ; w = 300 tr/ min).

L'analyse des trois courbes montre que la quantité en Pb^{2+} adsorbée par la fraction fine (FF) évolue rapidement pendant les 90 premières minutes, et 120 minutes pour les FIF et FIG, ensuite nous observons une stabilisation.

Cette dernière correspond à l'établissement d'un équilibre entre l'adsorbat en solution aqueuse et l'adsorbat fixé par le solide.

Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des ions Pb^{2+} adsorbés, nous avons fixé la durée de contact adsorbant-adsorbat pour le reste de nos expériences à 4 heures.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau adsorbant au début du processus d'adsorption. La diminution de la vitesse d'adsorption au cours du temps est due à l'occupation des sites encore vacants et à l'apparition de forces de répulsion entre les ions de plomb adsorbés par les phosphates et ceux qui se trouvent en solution.

II.2.1.2 Étude de l'influence de la concentration initiale

Sur la figure 28 est représenté l'effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

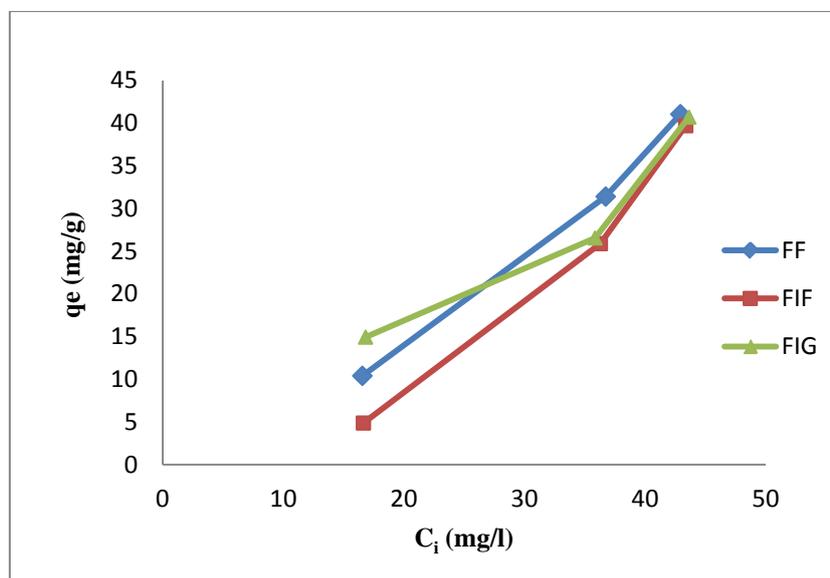


Figure 28 : Effet de la concentration initiale en Pb^{2+} sur la quantité adsorbée pour la FF, FIF et FIG. (pH= 6 ; m= 1g ; T= 20°C ; w=300tr/min ; t=240min).

L'analyse de la courbe montre que la quantité de Pb^{2+} adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Pb^{2+} , ceci est dû à la présence d'un fort gradient de concentration en soluté entre la solution et la surface du solide [123, 124].

II.2.1.3 Influence de la granulométrie du phosphate sur le taux d'élimination de Pb^{2+} adsorbée

Les figures (29.a, 29.b et 29.c) représentent le taux d'élimination des ions Pb^{2+} par les différentes fractions granulométriques.

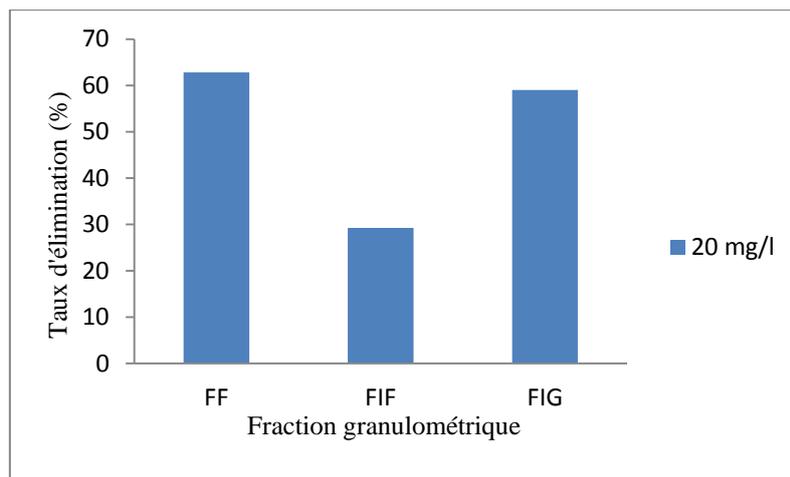


Figure 29.a : Taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la granulométrie pour la concentration en Pb^{2+} ($C_i = 20 \text{ mg/l}$; $pH=6$; $m=1 \text{ g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=300 \text{ tr/min}$; $t=240\text{min}$).

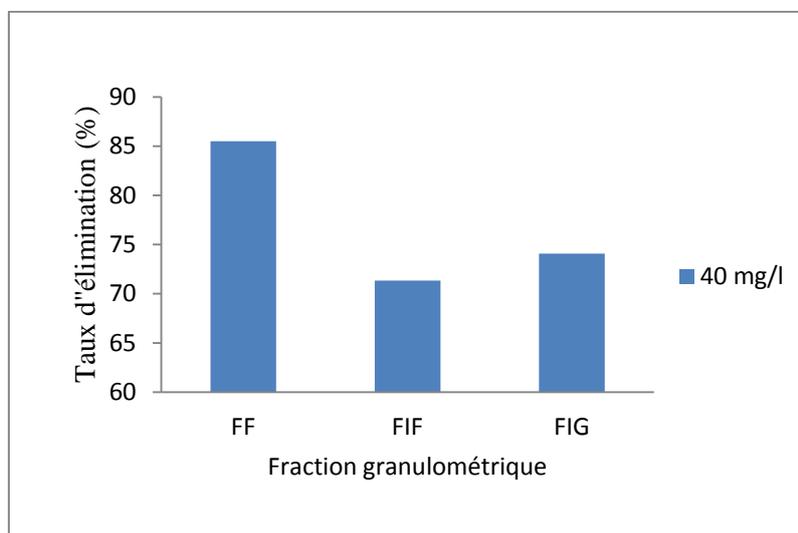


Figure 29.b : Taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la granulométrie pour la concentration en Pb^{2+} ($C_i = 40 \text{ mg/l}$; $pH=6$; $m=1 \text{ g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=300 \text{ tr/min}$; $t=240\text{min}$).

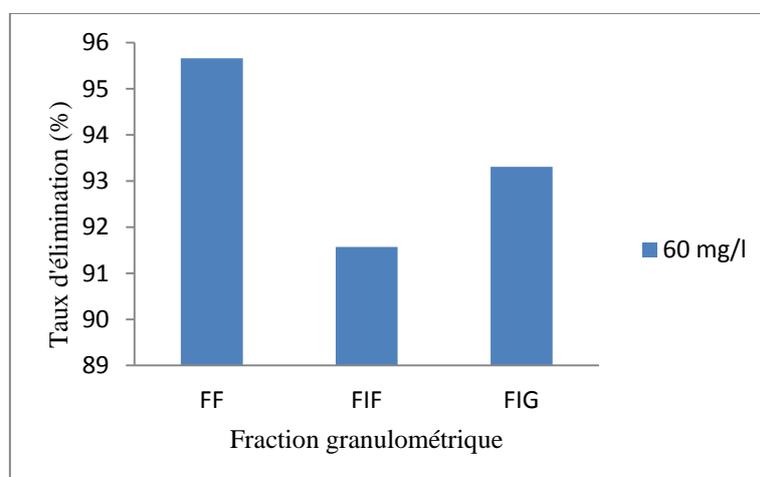


Figure 29.c : Taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la granulométrie pour la concentration en Pb^{2+} ($C_i = 60 \text{ mg/l}$; $pH=6$; $m=1 \text{ g}$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=300 \text{ tr/min}$; $t=240\text{min}$).

Nous avons résumé les résultats dans le tableau 13 :

Tableau 13 : Taux d'élimination des ions Pb^{2+} par les différentes fractions granulométriques pour des concentrations en Pb^{2+} de 20, 40 et 60 mg/l.

Concentration en Pb^{2+}	Granulométrie	Taux d'élimination (%)
20	FF	62,834
	FIF	29,255
	FIG	59,052
40	FF	85,507
	FIF	71,341
	FIG	74,074
60	FF	95,660
	FIF	91,571
	FIG	93,306

D'après ces résultats, nous pouvons déduire que la fraction fine (FF) est l'adsorbant le plus efficace quelque soit la concentration en Pb^{2+} et qu'elle croit dans le sens suivant : FIF < FIG < FF.

La capacité d'adsorption du plomb est maximale quelque soit la granulométrie de l'adsorbant pour une concentration en ions Pb^{2+} égale à 60 mg/l.

Pour l'étude de l'influence des autres paramètres (pH, Masse de l'adsorbant, température), nous avons fixé la concentration en ions Pb^{2+} à 60 mg/l, vu que c'est celle qui donne le taux d'élimination le plus élevé.

II.2.1.4 Influence de la concentration en phosphate R (g/l) sur la quantité de Pb^{2+} adsorbée

Nos résultats sont présentés sur la figure (30).

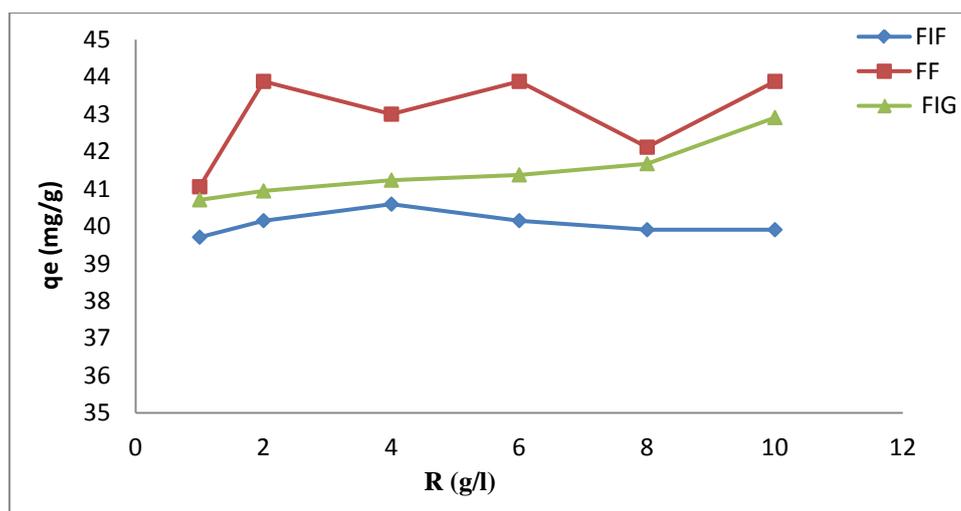


Figure 30 : Influence de la concentration de phosphate (R g/l) pour les différentes granulométries sur la quantité de Pb²⁺ adsorbée (C_i = 60 mg/l ; pH=6; T=20°C ; w=300 tr/min; t=240min).

La figure 30 montre que la quantité maximale en Pb²⁺ adsorbé par la FF est atteinte pour une concentration en phosphate égale à 2 g/l, ensuite il y'a fluctuations.

Pour la FIF elle est atteinte pour une concentration en phosphate égale à 4 g/l ensuite elle diminue.

Pour la FIG, la quantité maximale en ions Pb²⁺ est observée pour une concentration en phosphate égale à 10 g/l.

L'augmentation de la quantité en Pb²⁺ adsorbée avec l'accroissement de la concentration en phosphates est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs [123].

Une diminution de la quantité de Pb²⁺ adsorbée n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle des grains suite à la formation d'agglomérats.

II.2.1.5 Influence du pH

L'effet du pH sur l'élimination du plomb dans une solution est un paramètre important. L'adsorption des ions Pb²⁺ en solution aqueuse sur une surface poreuse dépend non seulement de la porosité mais également de la surface de l'absorbant et du degré de dissociation de la charge superficielle de ce dernier. Ce dernier facteur est en relation avec le pH du milieu.

L'adsorption de Pb^{2+} sur les phosphates de différentes granulométries a été étudiée en fonction du pH. Les expériences ont été réalisées pour une concentration initiale en Pb^{2+} de 60 mg/l, à une vitesse d'agitation de 300 tr/min et à une température de $20 \pm 2^{\circ}C$.

Les essais d'adsorption de Pb^{2+} à pH = 2 et 3 ont montré une dissolution totale des phosphates.

Nous avons donc préféré travailler à des pH supérieurs à 3. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 31.

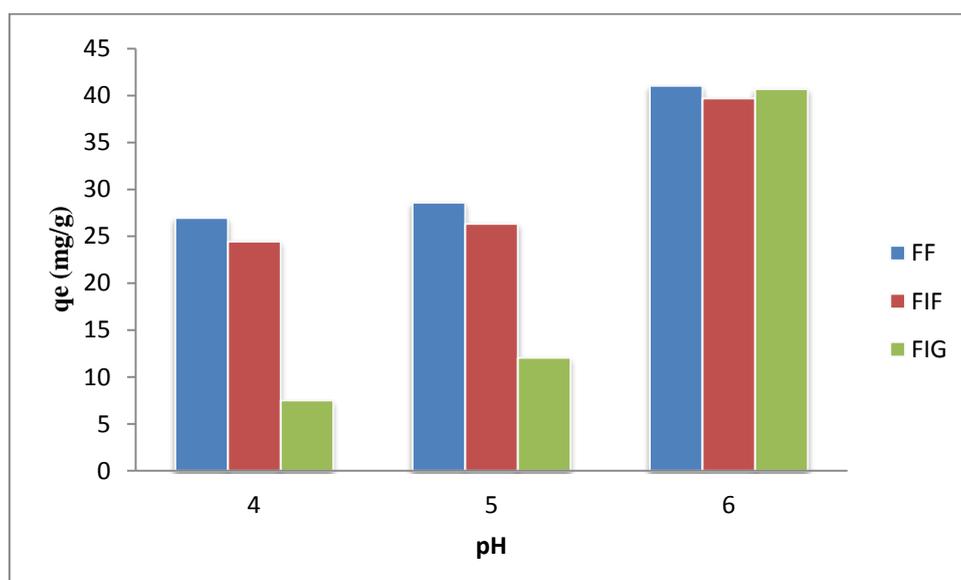


Figure 31: Influence du pH sur l'adsorption de Pb^{2+} par les différentes fractions de phosphates ($C_i = 60\text{mg/l}$; $m = 2\text{g}$; $w = 300\text{ tr/min}$; $T = 20^{\circ}C$; $t = 240\text{min}$).

L'analyse des résultats de la Figure 31, montre que la capacité d'adsorption des trois adsorbants dépend du pH de la solution et varie suivant la granulométrie :

Quel que soit le pH, la fraction fine est l'adsorbant le plus efficace.

- Pour les pH 4 et 5, la quantité adsorbée croît dans le sens suivant $FIG < FIF < FF$.
- Pour un pH=6, l'ordre est le suivant : $FIF < FIG < FF$.

Les faibles quantités retenues à pH acide (pH=4) sont probablement dues à l'existence d'une adsorption compétitive entre les ions H_3O^+ et les ions Pb^{2+} sur les sites actifs de l'adsorbant chargés négativement. En l'absence de cette compétition l'adsorption de Pb^{2+} devient meilleure [125].

Lorsque le pH augmente de 4 à 6, la concentration en ions H_3O^+ diminue, et les sites de surface des phosphates se dissocient suite à la libération d'ions H^+ , ce qui a pour effet de favoriser l'adsorption des ions Pb^{2+} [29].

II.2.2 Isothermes d'adsorption

Pour compléter l'étude de l'adsorption de Pb^{2+} sur les trois adsorbants (FF, FIF, FIG), nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante (20 ± 2 °C). D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'entités adsorbées à l'équilibre (q_e) sur un matériau en fonction de leur concentration en solution C_e .

II.2.2.1 Type d'isotherme d'adsorption

Dans le but de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité de Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre pour les trois adsorbants.

Sur la figure 32, nous portons la quantité de Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) en fonction de la concentration en Pb^{2+} à l'équilibre pour les trois adsorbants.

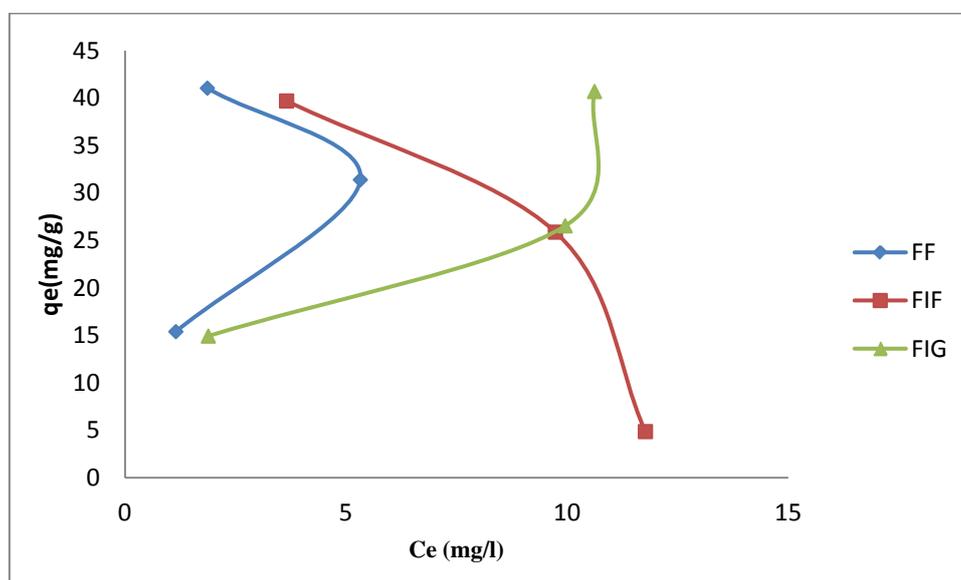


Figure 32 : Isotherme d'adsorption de Pb^{2+} sur tous les adsorbants.
($m=2\text{g}$; $\text{pH}=6$; $w=300$ tr/min ; $T=20^\circ\text{C}$; $t=240\text{min}$).

Le maximum de l'isotherme constaté pour la fraction fine FF, est non seulement supérieur à celui des fractions intermédiaires (FIF et FIG), mais il est déplacé vers les faibles concentrations à l'équilibre.

Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution (soluté ou solvant), l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [126].

D'autre part, l'absence d'un palier aux fortes concentrations dans le cas des trois adsorbants, indique que ces derniers présentent une large distribution de la microporosité et une mésoporosité bien développée [29].

Dans la suite dans notre étude, nous nous sommes intéressés à la fraction FF vu que c'est l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination de Pb^{2+} .

II.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour la description d'une interaction entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Pour l'analyse de nos résultats, nous avons utilisé les modèles de Langmuir et de Freundlich, présentés dans la première partie pour la FF.

II.2.3.1 Modèle de Langmuir

La figure 33 montre la linéarisation des données expérimentales ($C_e/q_e = f(C_e)$) obtenues lors de l'adsorption de Pb^{2+} par la FF.

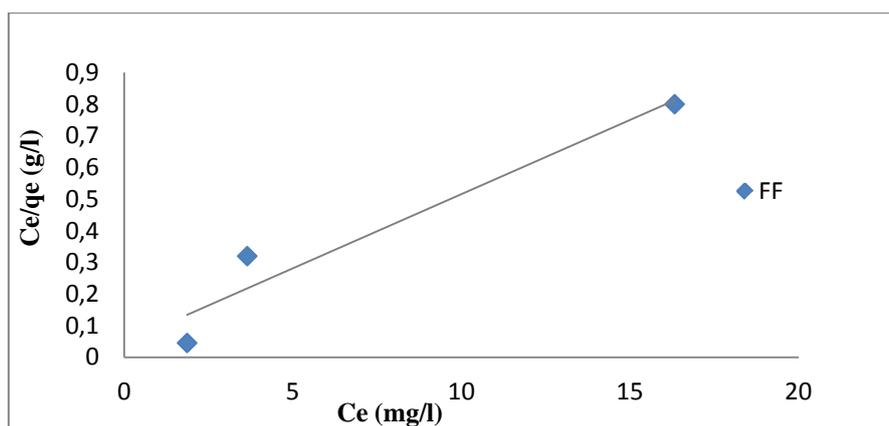


Figure 33 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir FF (pH = 6 ; m = 1 g ; T = 20°C ; w = 300 tr/min ; Ci = 60 mg/l ; t=240min).

Le tableau 14 regroupe les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Pb^{2+} par la FF, calculées à partir de la pente de la courbe de tendance observée sur le graphe de la figure 33.

Tableau 14 : Valeurs des constantes de Langmuir.

Adsorbants	T (°C)	Q_{max}	K_L	R_L			R^2
				20 (mg/l)	40 (mg/l)	60 (mg/l)	
FF	20	21.322	1.006	0,0619	0,0263	0,0226	0,9367

II.2.3.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich décrit les systèmes hétérogènes et l'adsorption réversible, et n'est pas limité à la formation d'une couche unitaire complète [127].

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 33, pour la FF. Cette figure a permis de calculer les constantes de Freundlich K_F et $1/n$.

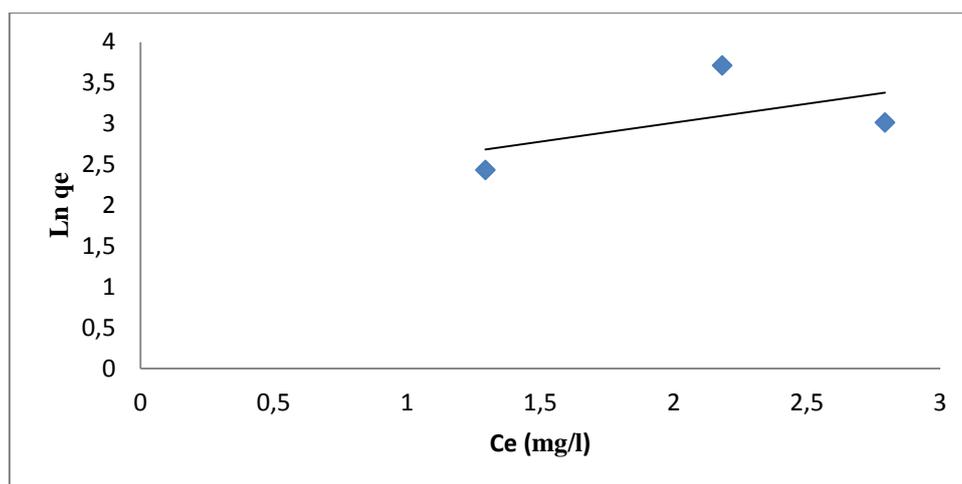


Figure 34 : Transformés de Freundlich pour les différentes fractions de phosphates
($m = 1\text{g}$; $w = 300\text{ tr/min}$; $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$).

A partir de la pente et ordonnée à l'origine de la droite de tendance, nous avons déterminé les paramètres K_F et $1/n$. Ces résultats ainsi que le coefficient de corrélation est reporté dans le tableau 15.

Tableau 15 : Valeur de constante de Freundlich.

Adsorbant	T (°C)	K_F	n	1/n	R^2
FF	20	7,675	2,1519	0,4647	0,298

La valeur du coefficient de corrélation obtenu selon les deux modèles montre que, l'adsorption obéit plus au modèle de Langmuir qu'à celui de Freundlich.

Ainsi, l'isotherme de Freundlich peut être totalement rejetée dans les études d'équilibre.

Ceci signifie que la FF vérifie les hypothèses de Langmuir, à savoir :

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

Ainsi, la valeur de R_L est comprise entre 0 et 1, ce qui signifie que l'adsorption de Pb^{2+} par la FF est favorable [128, 129].

II.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'étudier le comportement à l'équilibre des ions Pb^{2+} et de recueillir des renseignements sur les réactions mises en jeu lors de l'adsorption, il s'avère nécessaire d'étudier également les cinétiques des réactions afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. C'est, en effet, un paramètre indispensable dès lors que l'on veut utiliser le système à plus grande échelle, notamment dans un cadre industriel.

Les cinétiques d'adsorption sont liées d'une part aux réactions d'adsorption et d'autre part à la diffusion externe des espèces dans la solution ou à la diffusion interne.

Différents modèles sont décrits dans la littérature pour rendre compte des cinétiques d'adsorption. Les plus couramment utilisés sont le modèle de premier ordre, le modèle de second ordre dépendant des réactions d'adsorption et le modèle de diffusion intra-particulaire.

II.2.4.1. Modèle cinétique de premier ordre (équation de Lagergren)

La figure (35) donne les résultats obtenus en utilisant le modèle de premier ordre, pour la FF à différentes concentrations initiales. Les résultats concernant les constantes de vitesse K_1 ainsi que les coefficients de corrélation (R^2) des droites obtenues sont consignés dans le tableau 16.

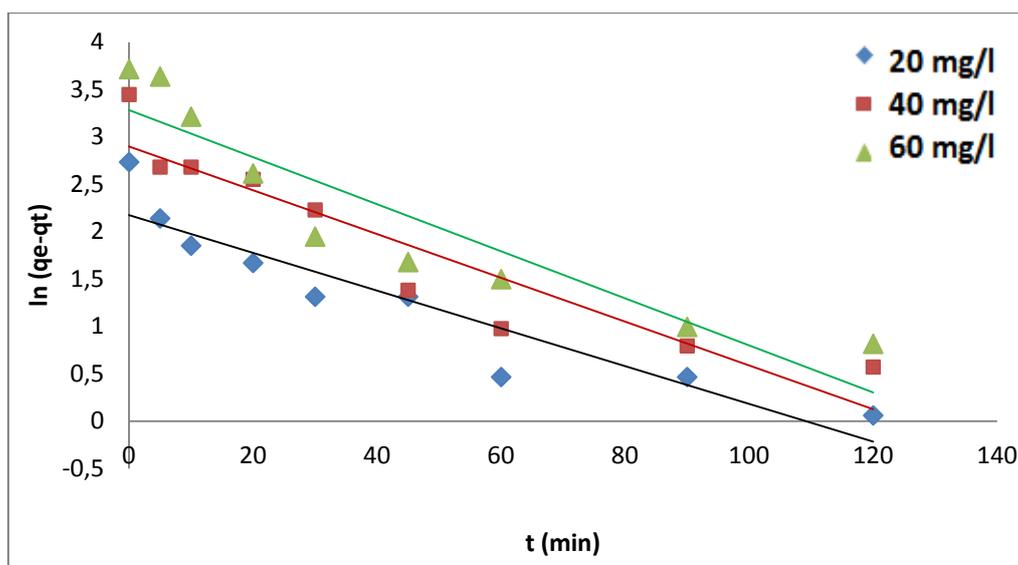


Figure 35 : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la (FF) (pH=6 ; m= 1g ; T=20°C ; w=300tr/min).

Tableau 16 : Constantes de vitesse k_1 et quantités de Pb^{2+} adsorbées à l'équilibre (q_e) sur la FF.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	K_1 (min^{-1})	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	R^2
FF	20	0,0187	8,0076	10,398	0,9147
	40	0,0231	18,168	31.403	0,8741
	60	0,0248	26,663	41.057	0,8548

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

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

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

II.2.4.2. Modèle cinétique de second ordre

De même que pour le premier ordre, nous représentons sur la figure (36), les résultats obtenus en utilisant le modèle de second ordre, à différentes concentrations initiales. 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 17.

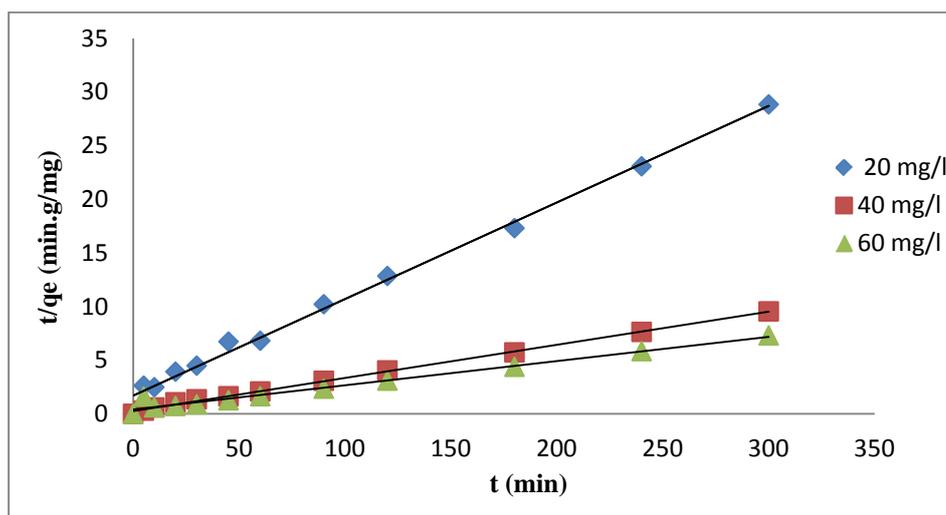


Figure 36 : Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour la (FF) (pH=6 ; m = 1g ; T=20°C ; w=300tr/min).

Tableau 17 : Constante de vitesse k_2 et quantité adsorbée de Pb^{2+} à l'équilibre (q_e) du Pb^{2+} sur la FF.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	K_2 (g.mg.min ⁻¹)	q_e cal	q_e exp	R^2
			(mg/g)	(mg/g)	
FF	20	0.00479	11.099	10,398	0.9943
	40	0.0037	32.364	31.403	0.9984
	60	0.00553	44.247	41.057	0.9737

D'après les résultats obtenus, on remarque que la constante de vitesse varie en fonction de la concentration initiale en FF.

D'autre part, d'après la valeur du coefficient de corrélation (R^2) qui est proche de l'unité et la quantité de Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre, calculée à l'aide du modèle de second

ordre, qui sont très proches des valeurs observées expérimentalement, on peut dire que la cinétique d'adsorption de Pb^{2+} sur les phosphates montre une bonne linéarité, ce qui signifie que l'adsorption de Pb^{2+} obéit au modèle cinétique de deuxième ordre.

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux ci-dessus, le modèle de second ordre se révèle le plus adapté pour décrire notre phénomène, relatif à l'adsorption de Pb^{2+} sur la FF.

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

L'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales en Pb^{2+} et pour la fraction fine sont représenté sur la figure (37).

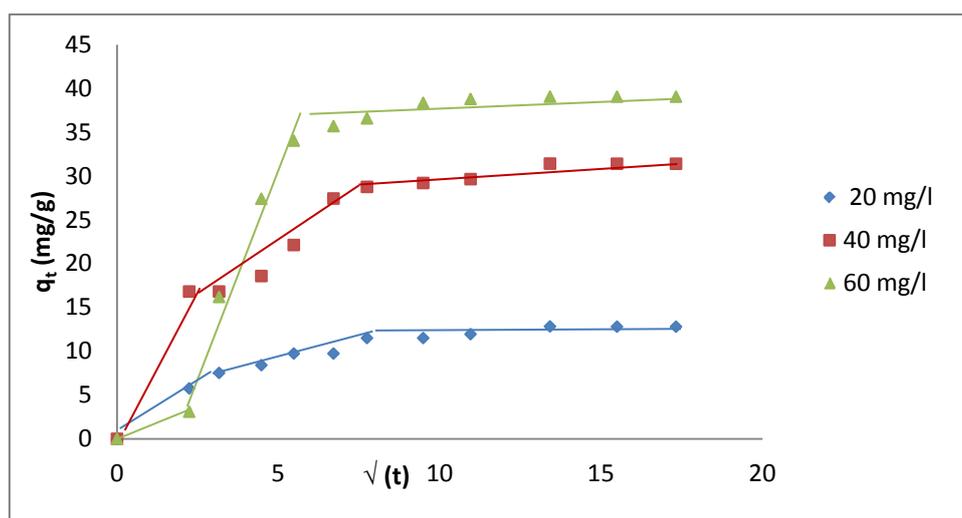


Figure 37 : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations initiales pour la FF (pH=6 ; m=1g ; T=20°C ; w=300tr/min).

La fraction (FF) montre qu'il y a trois parties linéaires pour les différentes valeurs de concentrations étudiées, ce qui témoigne que la cinétique est régie par la diffusion intra-particulaire.

II.2.5 Étude de l'influence du traitement thermique sur la capacité d'adsorption de Pb^{2+} sur FF

Nous nous sommes intéressés à l'effet du traitement thermique des phosphates sur la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} .

II.2.5.1 Étude de l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption

Les résultats de l'adsorption de Pb^{2+} sur le phosphate naturel et activé en fonction du temps sont représentés sur figure 38.

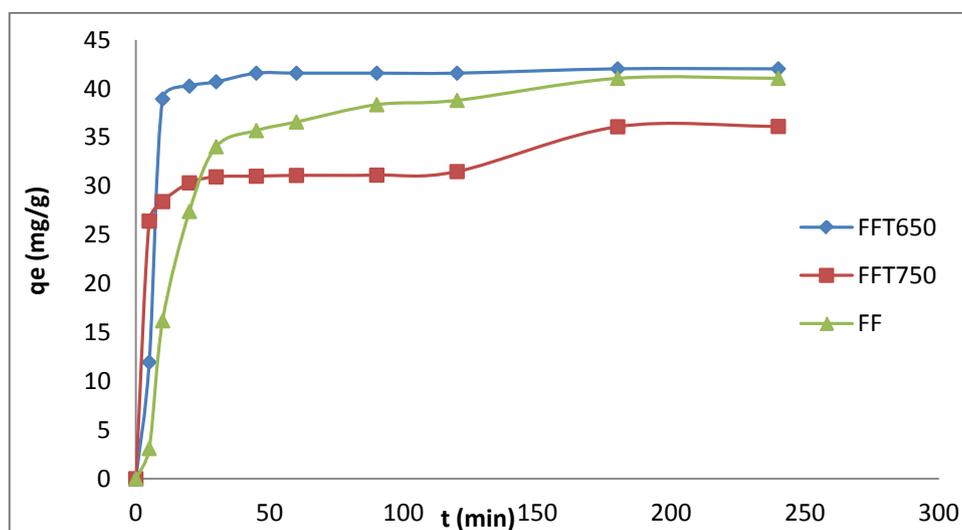


Figure 38 : Évolution de la quantité en Pb^{2+} adsorbée par FF, FFT650 et FFT750 en fonction du temps de contact (pH=6 ; m=2g ; T=20°C ; w=300 tr/min).

Il ressort de la figure que pour les échantillons FFT650 et FFT750, l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes, alors que pour l'échantillon non traité (FF), il est atteint au bout de 90 minutes. Pour cela nous n'avons pas jugé utile de poursuivre nos expériences au delà de 2 heures.

Nous remarquons par ailleurs que la quantité d'ions Pb^{2+} croit dans l'ordre suivant : FFT750 < FF < FFT650.

Nous donnons sur la figure 39 le taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction du traitement thermique :

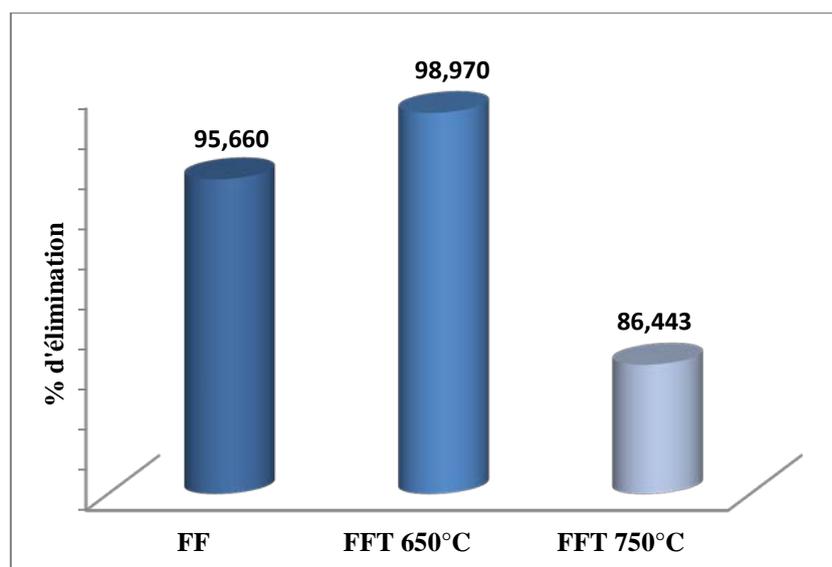


Figure 39 : L'influence du traitement thermique sur la quantité de Pb^{2+} adsorbée.
($C_i = 60 \text{ mg/l}$; $pH=6$; $T=20^\circ\text{C}$; $w=300 \text{ tr/min}$).

Cette figure montre que le rendement maximal (98,970) est observé pour la FFT650, ceci est probablement dû à la décarbonation et à la déshydratation qui libère des sites et accroît la surface spécifique du phosphate, par conséquent la capacité d'adsorption du matériau est améliorée.

L'échantillon FFT750 présente le pourcentage (%) d'élimination le plus faible. Cette faible réactivité est probablement due à la chute brutale de sa porosité et de sa surface spécifique. Ceci est probablement dû à des phénomènes de frittage.

La calcination, telle que généralement définie, entraîne la destruction de certains constituants du minerai et spécialement les carbonates et les matières organiques et des changements dans la structure cristallographique de certains autres se traduisant par une diminution de la porosité et finalement de la réactivité à l'égard des acides.

Cependant la calcination est pratiquée afin de permettre l'élimination des oxydes de calcium et de magnésium provenant de la décomposition thermique des carbonates, ces deux oxydes étant gênants dans la production d'engrais. Le but du traitement est d'obtenir une réduction de la proportion de CaO et MgO par rapport au P_2O_5 [55].

II. 2.5.4 Étude de l'influence du pH sur la quantité adsorbée

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de Pb^{2+} sur les deux matériaux FF et FFT650 a été mesurée en utilisant des solutions de concentrations en Pb^{2+} égales à 60 mg/l, mises en contact avec le phosphate de concentration 2g/l et pour des pH 4, 5 et 6.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 40.

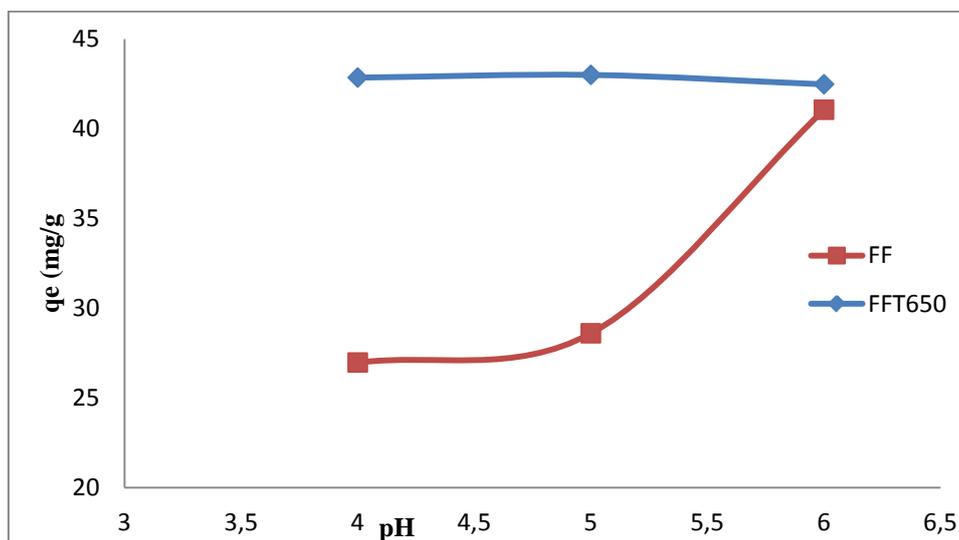


Figure 40 : Influence du pH sur l'adsorption de Pb^{2+} par la FF et la FFT650 ($C_i = 60$ mg/l ; $m = 2$ g ; $w = 300$ tr/min ; $T = 20^\circ C$; $t = 240$ min).

L'analyse des résultats, montre que le pH n'a pratiquement aucun effet sur l'adsorption de Pb^{2+} sur FFT650. Ceci indique que ce matériau a la même efficacité d'adsorption dans cette gamme de pH. La figure montre également que quelque soit le pH, la quantité en Pb^{2+} adsorbée est plus importante pour la FFT650 que pour la FF et l'écart entre les deux fractions est beaucoup plus accentué pour des pH de 4 et 5.

II.2.5.5 Etude de l'influence de la concentration en phosphate R (g/l) sur le taux d'élimination de Pb^{2+}

Nos résultats sont représentés sur la figure 41.

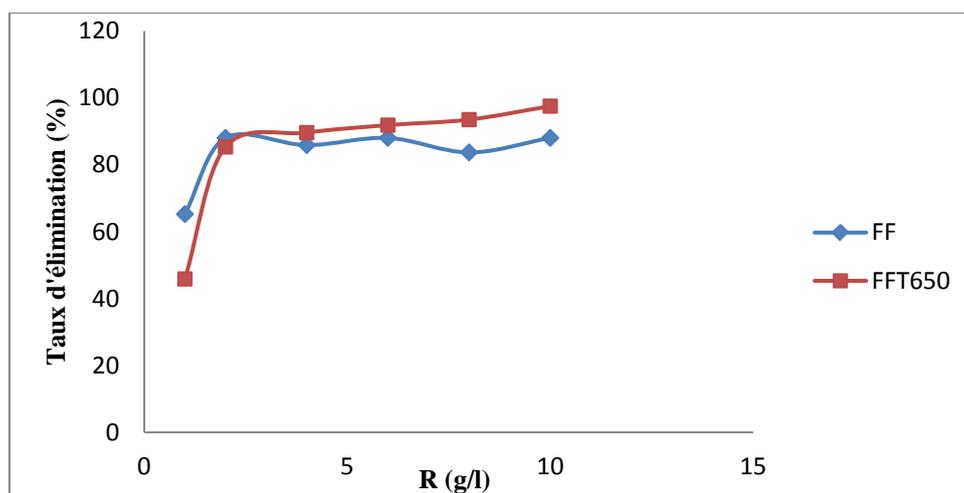


Figure 41: Évolution du taux d'élimination de Pb^{2+} en fonction de la concentration de la suspension de phosphate FF et FFT650 (pH = 6 ; T= 20°C ; w=300tr/min ; $C_i = 60\text{mg/l}$; t (FFT650)= 120 min; t(FF)=240min).

- Nous constatons que pour la FF, le taux d'élimination maximal des ions Pb^{2+} (95,66%) est atteint pour une concentration en phosphate de 2g / l, ensuite il y'a une faible diminution.
- En ce qui concerne la FFT650, nous observons une augmentation du taux d'élimination quand la concentration en phosphate croit jusqu'à atteindre la valeur de 98,970% pour une concentration de la suspension de 10g/l.

Nous remarquons que certes l'activation thermique a amélioré le rendement mais faiblement.

L'augmentation du taux d'élimination avec l'accroissement de la concentration en phosphate est due à l'accroissement de la surface de sorption et à la disponibilité d'un nombre important de sites actifs sur l'adsorbant [123]. Quand la concentration de l'adsorbant dépasse 2g/l pour la FF, le rendement diminue légèrement car l'ajout du phosphate n'implique plus l'accroissement de l'aire superficielle libre des grains suite a la formation d'agglomérats, on peut dire qu'au delà de 2 g/l il n'y a plus d'influence de la concentration de la suspension sur le taux d'élimination et pour cela nous avons jugé inutile d'aller au delà de 2 g/l.

II.2.5.6 Influence de la température

L'effet de la température sur l'élimination des métaux a été étudié par plusieurs chercheurs (Krishna et al., 2000; Scheckel and Sparks, 2001; KARA et al., 2003; Yavuz et al.,2003; Lazaridis and Asouhidou, 2003)[130].

L'étude de l'influence de la température sur la quantité de Pb^{2+} adsorbée par la fraction fine (FF) et la FFT650°C a été réalisée à différentes températures (20, 30, 40 et 50°C), par la mise en contact de 100 ml de solution de Pb^{2+} de concentration initiale égale à 60 mg/l, à pH=6, avec une masse d'adsorbant de 0,2 g/100 ml. La vitesse d'agitation du mélange a été maintenue à 300 tr/min.

Nous représentons sur la figure 42, la quantité de Pb^{2+} adsorbée à l'équilibre (q_e) en fonction de la température du milieu réactionnel.

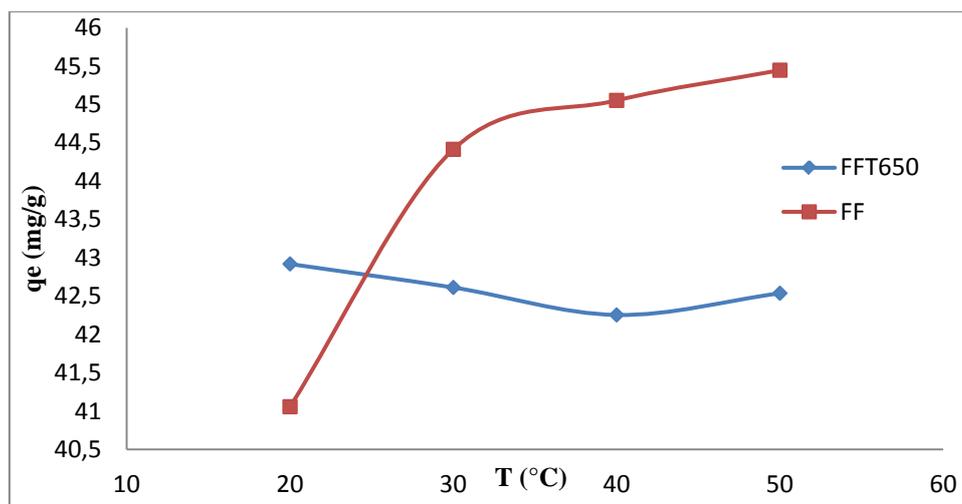


Figure 42 : Influence de la température sur l'adsorption de Pb^{2+} pour FF et FFT650°C (pH = 6 ; m=1g ; w=300tr/min ; t=120min).

L'analyse des résultats de la figure 42 montre que la quantité de Pb^{2+} fixée sur la fraction fine (FF) non traitée augmente avec l'augmentation de la température dans l'intervalle de température de 20 à 50°C, contrairement à la FFT à 650°C qui montre une diminution de la quantité adsorbée entre 20 et 40°C puis une légère augmentation entre 40 et 50°C.

L'augmentation de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique. L'augmentation de la température, accroît la mobilité de Pb^{2+} et produit un élargissement des pores dans la structure interne de l'adsorbant. Ceci permet aux ions Pb^{2+} de pénétrer plus loin [131]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels à la surface adsorbante et les ions adsorbés, qui devraient 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 [62].

II.2.6 Étude thermodynamique

Cette présente étude est effectuée dans le but d'approfondir notre étude d'un point de vue thermodynamique. Cette dernière permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané ou non du processus. Pour cela, les propriétés thermodynamiques (variation de l'enthalpie (ΔH), la variation de l'énergie libre (ΔG) et la variation de l'entropie (ΔS) pour l'adsorption de Pb^{2+} par les deux adsorbants testés (FF et FFT650), ont été calculées à partir des relations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (39)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (40)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (41)$$

La constante d'équilibre (K_d) du processus d'adsorption est égale au produit (q_e/C_e). L'enthalpie échangée (ΔH°) pour la fraction fine (FF) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$, (figure 43.a, 43.b). ΔG° et ΔS° sont déterminées à partir des équations ci-dessus.

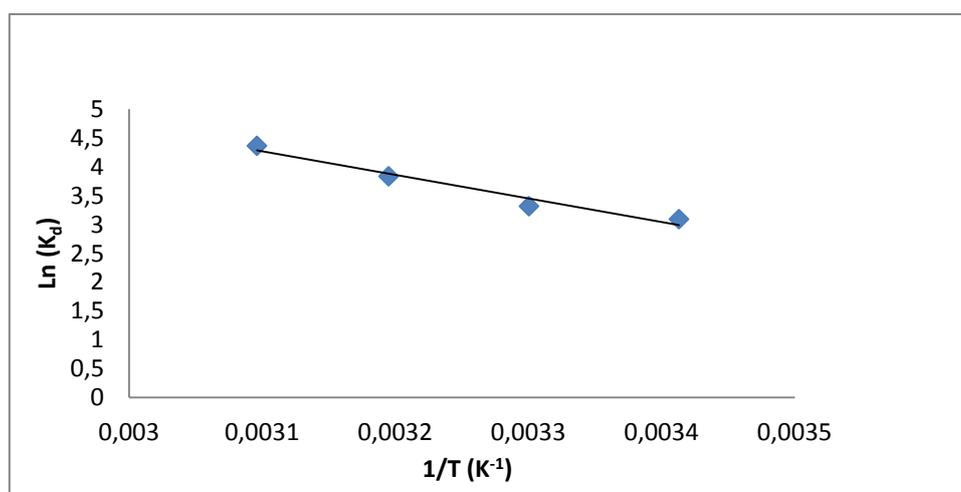


Figure 43.a : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour la FF (pH= 6 ; m= 2 g; w=300tr/min ; C_i = 60 mg/l ; t=240min).

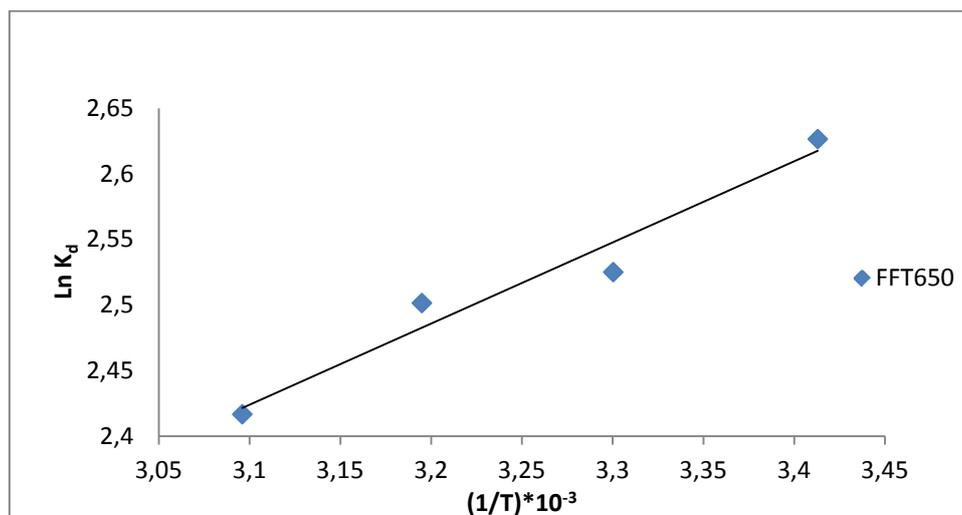


Figure 43.b : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour FFT650°C
(pH= 6 ; m= 2g; w=300tr/min ; C_i = 60 mg/l ; t=120min).

Nous représentons dans le tableau ci-dessus, l'ensemble des valeurs de ΔH° , ΔS° et ΔG° .

Tableau 18 : Récapitulatif des valeurs d'enthalpie, d'entropie et d'énergie libre calculées dans l'intervalle de température étudié.

Adsorbant	C_i (mg/l)	T (K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	ΔG° (kJ/mol)
FF	60	293	33,926	140,664	-7,286
		303			-8,693
		313			-10,099
		323			-11,506
FFT650	60	293	-5,143	4,2093	-6,376
		303			-6,418
		313			-6,460
		323			-6,502

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

endothermique, contrairement à la FFT650 qui est négatif impliquant l'exothermicité de l'adsorption.

Les valeurs de ΔH° pour la FF et FFT650 sont inférieures à 50 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique. Cela confirme nos résultats d'effet de la température sur l'adsorption dans l'intervalle 20 à 50°C.

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

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



GÉNÉRALE

Notre étude est portée sur l'élimination du plomb par des phosphates de Djebel Onk de différentes granulométries. L'objectif visé permet d'une part, de contribuer à la valorisation des matériaux minéraux locaux, à différentes concentrations en éléments utiles pour le traitement des effluents aqueux chargés en polluants et d'autre part, évaluer l'efficacité de rétention du plomb sur les cinq adsorbants (fraction fine, fraction intermédiaire fine, fraction intermédiaire grossière, fraction traitée à 650°C et fraction traitée à 750°C).

L'ensemble des résultats obtenus a montré que :

- La caractérisation par DRX a montré que la composition minéralogique des fractions granulométriques (FF, FIF, FIG) a montré une nette différence entre la fraction fine et les fractions intermédiaires. En effet, les raies caractéristiques des éléments phosphatés sont moins intenses dans la fine que dans les tranches intermédiaires. En revanche, la phase dolomitique est beaucoup plus prononcée dans la fraction fine.

Nous montre aussi une différence remarquable dans la composition minéralogique de la FF et la FFT650. En effet, les raies caractéristiques des éléments dolomitiques sont moins intenses dans la FFT650 que dans la FF. Nous remarquons l'apparition d'une raie caractéristique de l'oxyde de calcium (CaO) cela est dû à la décomposition de la dolomite.

- L'analyse par IRTF des échantillons FF, FIF et FIG a mis en évidence plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite. Toutefois, l'intensité des raies caractéristiques des carbonates, des éléments phosphatés et des ions hydroxyles OH^- se distingue clairement entre ces échantillons. En effet, les pics caractéristiques des éléments phosphatés et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans FIF, FIG que dans FF, ce qui nous amène à déduire que les fractions FIF plus riches en phosphate que la fraction fine (FF).

- Les échantillons traités thermiquement FFT650 et FFT750 ont enregistré également plusieurs bandes principales, en particulier celles attribuables aux phosphates, aux carbonates, et aux ions hydroxyles OH^- de l'apatite. Les pics caractéristiques des phosphates et des carbonates apatitiques sont plus intenses dans le FFT650. Ce qui nous amène à déduire que le procédé de traitement a amélioré la qualité du minerai en matière de phosphate.

- Les micrographies obtenues par MEB font ressortir les points suivants :
 - La présence des éléments phosphatés sous de nombreux aspects : taille, forme et structure.
 - L'abondance des grains composites, constitués essentiellement de phosphates et de la dolomite.
 - La fraction fine (FF) présente une gangue dolomitique plus marquée que celle des échantillons intermédiaires (FIF) et (FIG), contrairement aux éléments phosphatés.

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

- La quantité de Pb²⁺ adsorbée par les trois adsorbants (FF, FIF et FIG) croit avec l'augmentation de la concentration initiale en Pb²⁺.

- L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre d'adsorption, situé à 90 minutes pour la FF et 120 minutes pour la FF et FIG.

- L'influence du pH sur la quantité de Pb²⁺ adsorbée montre que la fraction fine (FF) est l'adsorbant le plus efficace.
 - Pour les pH 4 et 5, la quantité adsorbée croit dans le sens suivant FIG < FIF < FF.
 - Pour un pH=6, l'ordre est le suivant : FIF < FIG < FF.

- Les tests d'adsorption ont révélé que la fixation de Pb²⁺ sur les différents types d'adsorbants est sensiblement affectée par les différentes granulométries de phosphate naturel. La rétention de Pb²⁺ répond à l'ordre suivant: FF > FIG > FIF.

- L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption de Pb^{2+} par un échantillon de phosphate naturel a montré que les conditions optimales pour l'obtention d'un taux d'élimination maximal en Pb^{2+} (95,660) sont :

- ✓ Utilisation de la fraction fine : FF ;
- ✓ Concentration initiale en Pb^{2+} : 60mg/l ;
- ✓ Concentration de la suspension en phosphate : 2g/l ;
- ✓ Température du milieu réactionnel: 50°C ;
- ✓ pH de la solution : 6.

- 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 FF. Les résultats obtenus ont révélé une corrélation meilleure entre les points expérimentaux et les valeurs prédites par le modèle de Langmuir, comparativement au modèle de Freundlich.

- Le traitement des valeurs expérimentales 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.

- La fraction (FF) montre qu'il y a trois parties linéaires pour les différentes valeurs de concentrations étudiées, ce qui témoigne que la cinétique est régie par la diffusion intra-particulaire.

- L'étude de l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption pour la FF, FFT650 et FFT750 montre que le temps l'équilibre est atteint au bout de 20 minutes pour les échantillons FFT650 et FFT750, alors que pour l'échantillon non traité, Il est atteint au bout de 90 minutes, et la quantité de Pb^{2+} adsorbée croit dans l'ordre suivant : FFT750 < FF < FFT650.

- Le taux d'élimination maximal en Pb^{2+} est obtenu par FFT650 (98,970%).

- Étude de l'influence du pH (4, 5, 6) sur la quantité adsorbée en Pb^{2+} sur les deux matériaux FF et FFT650 montre que le pH n'a pratiquement aucun effet sur l'adsorption de Pb^{2+} sur FFT650.

- L'augmentation de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est de nature endothermique pour la FF.

- L'augmentation de la quantité adsorbée des ions Pb^{2+} avec la diminution de la température indique que l'adsorption est de nature exothermique pour la FFT650.

- Les valeurs de ΔH° pour les FF et FFT650 sont inférieures à 50 kJ/mol, ce qui implique que l'adsorption est physique.

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

En guise de perspective, la capacité d'adsorption des ions Pb^{2+} par les différentes fractions phosphatées peut être augmentée, par activation thermique sous atmosphère inerte ou par activation chimique, vu que l'activation thermique sous air n'a pas donné d'amélioration significative sur la capacité d'adsorption.

R ÉFÉRENCE

BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni, A. Bellagi**, «*Élimination 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.
- [2] **S.Kennouche**, «*Adsorption des acides aminés par les phosphate de calcium carbonates du gisements de Djebel Onk*» Mémoire de Magister, l'Université de Bejaia 2008.
- [3] **P. lecomte**, «*Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines*», 1^{ère} edition Tec &Doc, Paris, 1998.
- [4] **H. El bakouri**, «*Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution a 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.
- [5] **V. Chatain**, «*Caractérisation de la Mobilisation potentielle de l'Arsenic et d'autres Constituants inorganiques présents dans les sols issus d'un site minier aurifère*», thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2004).
- [6] **S. Compe**, «*Couplage de la chromatographie gazeuse inverse a un générateur d'humidité étude de l'hydrophile de surface de solide divisés et des limites de la technique*», these de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
- [7] **J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli**, «*Chimie-physique des phénomènes de surface*», 1^{ère} édition, Masson, Paris, 1971.
- [8] **M. A. Slasli**, «*Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théorique et expérimental*», Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [9] **Z. Mehdi**, «*Étude phénoménologique de l'adsorption des métaux lourds sur l'argile*», Mémoire de Magister, Université de Annaba, 2003.

- [10] **L. Marcos**, « *Étude expérimentale et Modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés* », thèse de Doctorat, École Polytechnique de l'Université de Nantes, 2001.
- [11] **I. Martinelli**, « *Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol, urbain vers une approche globale et pluridisciplinaire*, thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon », 1999.
- [12] **A. Dabrowski et al**, « *Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review* », Chemosphere 58, 1049-1070, 2005.
- [13] **N. Bezzi**, « *Gestion de la qualité et Valorisation des minerais de phosphate de bled el hadba, djebel Onk-Tebessa* », thèse de Doctorat, Université de Sétif, 2005.
- [14] **M. O. S. O. Kankou**, « *Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en mauritanie - Étude en laboratoire du comportement de deux pesticides* », these de Doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [15] **Etienne**, « *Adsorption* », Technique de l'Ingénieur, J 2730, 1988.
- [16] **P. Molle**, « *Filtres plantes de roseaux, limites hydrauliques et rétention du phosphore* », thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2003.
- [17] **F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing**, « *Adsorption by powders ans porous solids* », Academic press, 1999.
- [18] **M. Richou**, « *Étude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR* », thèse de Doctorat, Université de Provence, 2007.
- [19] **H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma**, « *Active Carbon* ». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, 1991.

[21] **V. K. C. Lee, G. Mckay**, «*Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems*», chemical engineering Journal 98, 255-264, 2004.

[22] «*Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination* », School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.

[23] **F. Stoeckli, A. Guillot, AM. Slasli et D. Hugi-Cleary** «*The comparison of experimental and calculated pore size distributions of activated carbons*». Carbon **40**(3), 383-388, 2002.

[24] **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), 107-115, 2005.

[25] **RC. Bansal, JB. Donnet et F. Stoeckli**, «*Active Carbon*». M. Dekker. 1988.

[26] **A. Talidi**, «*Étude 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**, «*Élimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption* », Annal de Chimie Paris, 2000.

[29] **F. Boudrahem**, «*Contribution a l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des charbons actifs dans un réacteur agité fermé (R.A.F)* », Mémoire de Magister, Université A. MIRA- Bejaïa, 2007.

[30] **D. Das et al.**, «*Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using activated cow dung carbon*», Journal of Colloid and Interface Science 232, 235- 240, 2000.

- [31] **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).
- [32] **R. E. Treybal**, «*Mass transfert opération*», 3^{ème} édition, McGraw-Hill BOOK Company.
- [33] **Y. S. Al - Degs et al.**, «*Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using natural sorbents : equilibrium and kinetic studies*», *Water Research* 40, 2645- 2658, 2006.
- [34] **E. L. Cochrane et al.**, «*A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media*», *Journal of Hazardous Materials* 137, 198- 206, 2006.
- [35] **F. A. Batzias, D. k. Sidiras**, «*Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed- bed systems*», *Bioresource Technology* 98, 1208- 1217, 2007.
- [36] **V.C. Srivastava et al.**, «*Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics*», *colloids and surfaces A: physicochem. Eng. Aspects* 272, 89-104, 2006.
- [37] **Y. Önal, C. Akmil. Baçar, Ç. Sarici. Ozdemir**, «*Investigation kinetics mechanisms of adsorption Malachite Green into activated carbon*», *Journal of Hazardous Materials* 146, 194-203, 2007.
- [38] **K. Benrachdi, A. Mekarzia**, «*Étude de l'adsorption du phénol sur du marc de café transformé en charbon actif en poudre* », *Journal de la Société Algérienne de Chimie* 11, 2001.
- [39] **M. Sathishkumar et al.**, «*kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2, 4-dichlorophénol by palm pith carbon* », *bioressource technology* 98, 866-873, 2007.
- [40] **V. Smirnov**, «*Géologie des minéraux utiles*», Edition Mir Moscow, 1988.

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

[42] **H. Caamley**, «*Sédimentologie*», Ed Dunod, Paris 1990.

[43] **H. Belayouni**, «*Etude de la matière organique dans la série phosphatée du bassin de Gafsa-Mélaoui (Tunisie); Application à la compréhension des mécanismes de la phosphatogénèse* ». Thèse Doc, ès Sciences, Univ, Orléans, 259 p., 1983.

[44] **L. Berthois**, «*Roches sédimentaire* », Ed Dion 1975.

[45] **A.G. FISCHER, D. JEROME**, «*Geochemistry of minerals Containing Phosphorus, Environmental Phosphorus Handbook* », John Wiley and Sons. New-York, London, Sydney, Toronto, 1973.

[46] **M. SLANSKY**, «*Géologie des phosphates sédimentaires*»; Mémoire du B.R.G.M ; N°114, 1980.

[47] **G. BAUDET, T. BINH, C. FAYARD, C. G. SUSTRA**, «*La filière phosphate : du minerai à l'engrais, principaux points de repère*» ; Chro Rech Min ; 484, 1986.

[48] **G. BAUDET**, «*The processing of phosphate ores*» ; Chro. Rech. Min ; N° spécial « phosphate », 1988.

[49] **A. J. G. NOTHOLT.**, «*African phosphate geology and resources: a bibliography 1979- 1988*» ; Journal of African Earth Sciences; 1991.

[50] **G. BONEL**, «*Contribution à l'étude de la carbonation des apatites* », Ann. Chim., 7, p.65 à 88, 1972.

[51] **D. Mc CONNEL**, «*The cristal chemistry of apatite. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*». 97. p. 240, 1974.

[52] **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.

[53] **R. A. GULBRANDSEN**, «*Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation*», Geoch. Cosmochim. Acta, 30, p. 769 – 778, 1966.

[54] **G. H. Mc CLELLAN, J. R. LEHR**, «*Cristal chemical investigation of natural apatites*». Amer. Min. 54, 1969.

[55] **N. BENABDESLAM**, «*Influence de la matière organique de phosphate noir de Djebel Onk (Tebessa-Algérie) sur le procédé de traitement*», thèse doctorat, 2007

[56] **L.D. VISSE**, «*Les faciès phosphatés*». Revue de l'IFP., n° spécial, p. 87 – 98, 1953.

[57] **CHABOU-MOSTEFAI S.** «*Étude de la série phosphatée tertiaire du Djebel Onk (Algérie). Stratigraphie, pétrographie, minéralogie et géochimie*». Thèse Université Marseille, 359 p, 1987.

[58] **LAROUCI. M** – Etude de la caractérisation et de la valorisation du minerai de phosphate sédimentaire du Djebel Onk – Algérie. Doct. Ing., ESEM Orleans, (1988).

[59] **DUSSERT M.D.**, - Les gisements algériens de phosphates de chaux. Ann. Min., Dunod ed., Paris, 12, 6, 290 p , (1924).

[60] **R. Dumon**, «*Le phosphore et les composés phosphorés, Propriétés, Utilisations* », Les objectifs scientifiques de demain, 6, Masson éditeur, Paris, 168 p, (1980).

[61] **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, Desalination 235, 264-275, 2009.

- [62] **N.Barka**, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté », Thèse de Doctorat, l'université Ibn Zohr (2008).
- [63] **F. Malash, M. I.EL-Khaiary**, « Methylen blue adsorption by the waste of Abu-Tartour phosphate rock », Journal of Colloid and Interface Science 348, 537-545 (2010).
- [64] Archive de documents de la FAO, «evaluation des phosphates naturels pour l'application directe», département du developpement durable, 2008.
- [65] **L. Mostefaoui**, « L'évaluation des réserves globales du phosphate de Djebel Onk par des méthodes géostatistiques ». IST. Université Annaba (Algérie), 1997
- [66] A. Benosmane, « Préparation d'azo-structures et analyse par diffraction RX D'un chlorophénylazo- β - naphthol », Mémoire de Magister, (2009).
- [67] **H. SERVAJEAN**, Historique du phosphate du Djebel Onk. Rapport interne Complexe minier du Djebel Onk, 1965.
- [68] **M. HAMDADOU**, Regards nouveaux sur les aspects pétro-minéralogiques des phosphates de Djebel Onk. Rev. Ind. Min., Les Techniques, p. 570-573, 1983.
- [69] **Prian J.P & Cortial Ph**, «Etude de développement du gisement de phosphate de Djebel Onk (Algérie)», Rapport d'expertise géologique. R 36064 FERPHOS-01, juin 1993.
- [70] **M.A. Fanton & D. Andon** , «Rapport sur la mise en exploitation de Djebel Onk». 1962.
- [71] **SO.NA.RE.M** , «Rapport sur les travaux de prospection et d'évaluation sur les phosphates dans le district minier de Djebel Onk», 1979.
- [72] **S. SASSI**, « La sédimentation phosphatée au Paléocène dans le sud et le Centre-Ouest de la Tunisie». Thèse Doctorat ès Sciences, Université Paris-sud (Orsay), 1974.

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

[74] **B. Faessel, M. C. Roger, B. Cazin**, « *Incidence de rejets ponctuels et diffus sur les communautés d'invertébré benthiques d'un cours d'eau du Beaujolais : l'Ardières*», An. Limnol. 29, 1993, 307-323.

[75] **J. W. Moore, S. Ramamoorthy**, «*Heavy metals in natural water, Applied monitoring and impact assessment*», Springer-Verlag, New York, 1984, pp. 268.

[76] **C. Wei, G. M. Morrison**, «*Platinum in the road dusts and urban river sediments, Proceedings of IV International symposium highway pollution*», Madrid, 18-22 may 1992, pp. 205-214.

[77] **C. Wei, G.M. Morrison**, «*Platinum in road dusts and urban river sediments*», Sci. Total Environ. 1461147 (1994) 169-174.

[78] **F. Ramade**, «*Précis d'écotoxicologie*», Masson, France, pp. 332, 1992.

[79] **Arnoult. F**, « *Bassin de retenue d'eaux pluviales, un système efficace* », Le Vigneron champenois 1 (1999) 21-28.

[80] **I. Veltz-Balatre, S. Biagianti-Risbourg, G. Vernet**, « *De la régénération céphalique de l'Oligochete Lumbriculus variegatus Müller a l'étude de la toxicité des métaux lourds* », Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 39 (2000) 39-52.

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

[82] **INSERM**, «*Expertise collective, plomb dans l'environnement, Quels risques pour la santé?*», éditions INSERM, Paris, 1999.

- [83] **R. Garnier**, « *Toxicité du plomb et de ses dérivés* », EMC-Toxicologie Pathologie 2 (2005) 67–88 40.
- [84] **A. Pichard**, « *Plomb et ses dérivés* », INERIS, 2003.
- [85] **IPCS**, « *Environmental health criteria 165* », Inorganic lead. Geneva: WHO»; 1995, 300p.
- [86] **ATSDR**. « *Toxicological profile for lead* ». Atlanta: US Department of health and human services, 1999, 640p.
- [87] **Nriagu J.O.**, « *A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals* », Nature 33847–49, 1989.
- [88] **Groupe-conseil Tremdel inc**, « *Problématique des entrées de service en plomb: rapport préliminaire* », 172 p, 1994.
- [89] **California Environmental Protection Agency**, « *Public health goal for lead in drinking water* », 17 p. 1997
- [90] **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, « *Toxicological profile for lead* », 1999. Accessible à: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>.
- [91] **Gouvernement du Québec**, « *Règlement sur la qualité de l'eau potable* », L.R.Q, c. Q-2, r.18.1.1, 2001.
- [92] **R. Goyer**, In. **Lead: E. Bingham, B. Cohrssen, C. Powell**, editors. Patty's toxicology, New-York: John Wiley and Sons, p. 611-75, 2001.
- [93] **G. Althabegolty et J. Godfroi**, « *Métallurgie du plomb* », Technique de l'Ingénieur M 2264, 1986.
- [94] **C. Chanssiu, G. Hilly**, « *Métallurgie, élaboration des métaux* », 2^{ème} édition, Dunod, BORDAS Paris, 1974.

[95] **A. Rico**, « *Pollutions et pratiques agricoles. Deux concepts : dose journalière admissible et chimiodéfense* », Académie des sciences, Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 2000.

[96] **L. Labat, M. Lhermitte**, « *Sources, exploration et prise en charge de l'intoxication par le plomb* », Revue Francophone des Laboratoires, mars, 2007, N° 390.

[97] **M. G. Miquel**, « *Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé* », office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques Français, 2001.

[98] **J.W. Nortier, B. Sangster, R.G. Van Kestern**, « *Acute lead poisoning with hemolysis and liver toxicity after ingestion of red lead* ». Vet Hum Toxicol 1980;22:145-7.

[99] **F. Sixel-Dietrich, M. Doss, CH. Pfeil, H. Solcher**, « *Acute lead intoxication due to intravenous injection* ». Hum Toxicol 1985;4:301-9.

[100] **Boeckx RL, Postl B, Coodin FJ**. « *Gasoline sniffing and tetraethyl lead poisoning in children* ». Pediatrics 1977;60:140-5.

[101] **W. Zhang, G.G. Zhang, H. Z. He, H. M. Bolt**, « *Early health effects and biological monitoring in persons occupationally exposed to tetraethyl lead* », Int Arch Occup Environ Health 1994;65:395-9.

[102] **W.E. Fayerweather, M.E. Karns, Nuwayhid IA, T.J. Nelson**. « *Case-control study of cancer risk in tetraethyl lead manufacturing* ». Am J Ind Med;31:28-35, 1997.

[103] **Rapport N°42**, « *Contamination des sols par les éléments en traces : les risques leur gestion* », TEC&DOC, Aout 1998.

[104] **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 materials B125(2005) 147-153.

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

[106] **Santé Canada**, «*Le plomb. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada*», Documentation à l'appui, 1992.

[107] **Organisation mondiale de la Santé**, 2000b, *Plomb*, In *Directive de qualité pour l'eau de boisson; Volume 2 – Critères d'hygiène et documentation à l'appui* Organisation mondiale de la Santé, Genève, pp. 340-363, Février 2002.

www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/rqepdoc_appui/plomb.pdf.

[108] **J. E. Ryu, E. E. Ziegler, S. E. Nelson, et S. J. Fomon**, «*Dietary intake of lead and blood lead concentration in early infancy*», *Am. J. Dis. Child.*, 137, 886-891, 1983.

[109] United States Environmental Protection Agency, «*Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; Final rule*», In *Federal Register Part II (40 CFR Parts 141 and 142, June 1991)*, p. 26460-26564, 1991.

[110] United States Environmental Protection Agency, «*Lead in school drinking water*», Office of water, 51 p, 1989.

[111] **Skoog, W. Holler**, «*Chimie analytique*».

[112] **Ph. Galez**, «*Mesures Physiques Annecy, Techniques spectroscopiques d'analyse / Absorption atomique & émission de flamme*», MPh2 SE3 ME3, 2011.

[113] **M^{me} L. Amirouche**, «*Étude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*», Mémoire de magister, 2011.

[114] **D. Samake**, «*Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile*», Thèse de Doctorat, L'université de Joseph Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako, 2008.

[115] **F. Rouessac, A. Rouessac**, «*Méthodes et techniques instrumentales modernes*», ANALYSE CHIMIQUE, DUNOD, 6^e édition, Aout 2007.

[116] **S. G.Derveaux**, «*Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine* », Thèse de Doctorat, l'université de Lyon, 2004.

[117] **D. Marchat**, «*Fixation du Cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique, étude cinétique et thermodynamique*», Thèse de Doctorat, université de limoges, France 2005.

[118] **L. Pesant**, «*Élaboration d'un nouveau système catalytique a base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobile a moteur Diesel*», These de Doctorat, Université de Louis- Pasteur 2005.

[119] **F. Rouquerol, L. Luciani, P. Lie Wellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol**, «*Texture des matériaux pulvérulents ou poreux*», Technique de l'ingenieur P1050.

[120] **S. Korichi, A. Elias, A. Mefti**, «*Caractérisation of smectite after acide activation xith microwave irradiation*», Applied Clay Science 42, 432-438,2009.

[121] **L. Lain, L. Guo, C. Guo**, «*Adsorption of congo red from aqueous solution onto Ca-bentonite*», Journal of Hazardous Materiels 161, p. 126-131, 2009.

[122] **H. Paqueton, J.Ruste**, «*Microscopie électronique a balayage, Image, applications et développements*», Techniques de l'Ingenieur, P866.

[123] **Z. Boubarka, A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, Z. Derriche**, «*Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonim bromide*», Chemical Engeneering Journal, 136,295-305, 2008.

[124] **F. Rouesac, R. Rouesac**, « *Analyse chimique, methods et techniques instrumentales modernes*», Edition Dunod, Paris 2000.

[125] **E.Eren**, « *Removal of basic dye by modified Unye Bentonite, Turkey*», Journal of Hazardous Matériels 162, 1355-1363, 2009.

[126] **C. Chitour**, « *Physico-chimie des surfaces*», 2^{ème} Édition augmenté, 2004.

[127] **M. Hasnain, L. Siewlang, F.A.H. Asaari, A. Hamidi**, « *Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palmash*», Dyes and Pigments 74,446-453, 2007.

[128] **S. Kubilay, R. Gurkan, A. Savran, T.Sahan**, «*Removal of Cu (II), Zn (II) et Co (II) ions from aqueous solution by adsorption onto naturel bentonite*», 13, 41-51, 2007.

[129] **S.M. Saad, S.N. Awwad, H.A. Abotrika**, « *Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement*», Journal of Hazardous Matrériels, 162,994-999, 2009.

[131] **A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane**, « *Adsorption study of an industrial dye by an oranic clay*», Adsorption 13, 194-158, 2007.