

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA  
Faculté des sciences  
Département de chimie



جامعة باجي مختار- عنابة

Année 2014-2015

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle en chimie

# UTILISATION DES COMPOSES NATURELS (PHOSPHATE) DANS LES PROCÉDES DE DEPOLLUTION DES EAUX CONTAMINEES PAR LES METAUX LOURDS

**Option : Chimie analytique et environnement**

Présentée par

**FILALI NAIMA**

**DIRECTEUR DE THESE :** M<sup>r</sup>. K. GUERFI Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

**Soutenu le :**

**Devant le jury :**

**PRESIDENT:** M<sup>r</sup>. S. HAZOURLI Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

**EXAMINATEURS :** M<sup>rs</sup>.: S. KACHA Prof. Université Djilali Liabès S/Bel-Abbes

A. HENI Prof. Université Badji Mokhtar Annaba

M<sup>mes</sup>.: A. DJEDOUANI M. C. Ecole Normale Supérieure Constantine

Y. BERREDJEM M.C. Université Mohammed Cherif Messadia S/Ahras

# *Dédicaces*

*A ma mère*

إلى أمي الغالية

*A mon père*

إلى أبي العزيز

*A mon époux*

إلى زوجي الحبيب

*A mes sœurs et frères*

*A tous mes proches et amis*

## **REMERCIEMENTS**

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail.

Je tiens très sincèrement à remercier mon enseignant, promoteur et directeur de thèse le Professeur : **Mr. GUERFI Kamel**, sans ses encouragements et aides je ne serais jamais arrivée à ce stade de ma formation. Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral;

Je remercie profondément Monsieur le professeur **HAZOURLI Sabir** de l'Université Badji Mokhtar Annaba d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont au professeur **KACHA Smail** de l'Université de Djilali Liabès S/Bel-Abbes pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail, qu'il soit également très vivement remercié d'avoir accepté d'être membre du jury.

Je suis honorée que Monsieur **HENI Azzeddine** professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba a accepté d'être membre du jury de ce travail

Je remercie vivement Madame **DJEDOUANI Amel** Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure Constantine pour avoir accepté de juger ce travail

Je remercie également Madame **BERREDJEM Yamina** Maître de conférences à l'Université Cherif Messadia S/Ahras pour avoir accepté d'examiner ce travail

Je n'oublie pas Docteur M<sup>elle</sup> **HATTAB Zhour** pour son aide

Je remercie vivement tous les membres du Laboratoire des Eaux et Qualité Matière Première, Complexe ArcelorMetal, Annaba, Algérie.

Je n'oublie pas de présenter mes remerciements à tous ce qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تثبيت أيونات الرصاص (Pb(II)) من محلول مائي بواسطة الإدمصاص على الفوسفات الطبيعي (PN). أظهرت عدة تجارب لدراسة تأثير بعض العوامل: كتلة الفوسفات الطبيعي، درجة الحموضة، وقت التوازن ودرجة الحرارة أن السعة العظمى للإدمصاص هي 12.50 مع.غ<sup>-1</sup>، من أجل تركيز أولي 50 مع.ل<sup>-1</sup> بكمية قدرها 4 غ.ل<sup>-1</sup> و درجة حموضة ما بين 5 و 6 في مدة زمنية قدرها 60 دقيقة عند درجة حرارة تساوي 25°م.

فضلا عن ذلك فإن حركية الإدمصاص لأيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية بشكل أفضل في درجات حرارة و تراكيز مختلفة. النظام الإدمصاصي لأيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي المدروس توافق نموذج Langmuir. وحسب قيم ( $\Delta G^\circ$ ،  $\Delta H^\circ$  و  $\Delta S^\circ$ ) فإن عملية تثبيت أيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي هي عملية ناشرة للحرارة وتلقائية. آلية تبادل أيونات الرصاص مع كلسيوم الفوسفات الطبيعي هي المحتملة.

**الكلمات المفتاحية:** إدمصاص -مميزات- الفوسفات الطبيعي- التلوث - الرصاص.

## Résumé

Le présent travail a pour objectif l'étude de l'immobilisation des ions de plomb (Pb (II)) dans une solution aqueuse par adsorption sur un phosphate naturel (PN). Des essais en batch ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la masse de phosphate naturel, du pH, du temps de contact et de la température. La capacité ultime d'adsorption est  $Q_e = 12.50 \text{ mg.g}^{-1}$ .

L'équilibre adsorbant-adsorbant a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo second ordre à différentes températures et concentrations. Le phénomène d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel étudié confirme mieux le modèle de Langmuir. L'étude des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) montre que le processus de fixation des Pb (II) par PN est exothermique et spontané.

Un mécanisme d'échange des ions de plomb avec le calcium de phosphate naturel a été proposé.

**Mots clés :** *Adsorption – Caractérisation - Phosphate naturel -Pollution-Plomb.*

## Abstract

The aim of this work is to study to the fixation of lead ions (Pb (II)) in aqueous solution by adsorption on natural phosphate (NP). Batch tests were conducted to study the effect of the mass of phosphate, pH, contact time and temperature. Ultimate adsorption capacity is  $Q_e = 12.50 \text{ mg.g}^{-1}$ .

The kinetic model of pseudo second-order is the best in the description of the evolution of removing lead ions at different temperatures (25, 35 and 45 °C). The adsorption system lead ions of the natural phosphate better studied confirms Langmuir model. According to the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) it is shown that the binding of Pb (II) by PN is an exothermic and spontaneous process.

An exchange mechanism of lead ions with the calcium of natural phosphate has been proposed.

**Keywords:** *Adsorption – Characterization -Natural phosphate – Pollution - lead.*

# Liste des tableaux

## Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
<b>I.1</b>	Différences entre type d'adsorption (physisorption et chimisorption)	10
<b>I.2</b>	Différents types phosphates de calcium	14
<b>I.3</b>	Principales substitutions possibles de M, XO et Y dans les réseaux apatitiques	24
<b>II.1</b>	Composition chimique de PN en masse	44
<b>II.2</b>	Valeurs des nombres des sites acides/basiques	55
<b>II.3</b>	Comparaison des phosphates naturels provenant des différents gisements	57
<b>II.4</b>	Formes linéaires de modèle cinétique premier ordre	65
<b>II.5</b>	Formes linéaires de modèle cinétique pseudo premier ordre	66
<b>II.6</b>	Formes linéaires de modèle cinétique second ordre	67
<b>II.7</b>	Formes linéaires de modèle cinétique pseudo-second ordre	68
<b>II.8</b>	Formes linéaires de modèle cinétique d'Elovich	69
<b>II.9</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle premier ordre pour différentes températures et concentrations d'adsorbat	75
<b>II.10</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle pseudo-premier ordre pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat	78
<b>II.11</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle second ordre pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat	80
<b>II.12</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle pseudo-second ordre pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat	83
<b>II.13</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle d'Elovich pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat	86
<b>II.14</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le	88

	phosphate naturel de modèle diffusion Intraparticulaire pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat	
<b>II.15</b>	Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle diffusion externe de transfert de masse pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat	91
<b>II.16</b>	Différentes formes d'erreurs	92
<b>II.17</b>	Valeurs des erreurs calculées d'après les différents types des formes erreurs	93
<b>II.18</b>	Récapitulatif de meilleur type des différents modèles cinétiques	94
<b>II.19</b>	Valeurs des paramètres d'isotherme d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel à 25 °C	100
<b>II.20</b>	Valeurs de paramètre thermodynamique pour l'équilibre de sorption des ions de plomb sur le PN.	101
<b>II.21</b>	Comparaison de la capacité d'adsorption des ions de plomb sur différents phosphates naturels.	102

# Liste des figures

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
<b>I.1</b>	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un d'adsorbant	11
<b>I.2</b>	Projection de la structure de l'hydroxyapatite phosphocalcique sur les plans (001)	17
<b>I.3</b>	Positions des atomes Ca <sub>I</sub> dans le pseudo maille de la fluoroapatite (1) et sa projection sur le plan (001) (2).	17
<b>I.4</b>	Environnement de Ca <sub>I</sub> dans la maille de la fluorapatite phosphocalcique.	18
<b>I.5</b>	Vue de l'hydroxyapatite suivant l'axe c	18
<b>I.6</b>	Solubilité de fluorapatite en fonction de pH	19
<b>I.7</b>	Evolution de la nature des complexes de surface d'une fluoroapatite en fonction du pH	21
<b>I.8</b>	Tunnels et environnement de l'axe sénaire hélicoïdal du réseau des apatites d'OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , et F <sup>-</sup>	23
<b>II.1</b>	Distribution granulométrique du phosphate naturel	43
<b>II.2</b>	Courbe d'analyse thermique (ATG et ATD) de phosphate naturel	45
<b>II.3</b>	Spectre FTIR de phosphate naturel.	47
<b>II.4</b>	Diffractogramme du DRX de phosphate naturel	49
<b>II.5</b>	Spectre de résonance magnétique nucléaire RMN-MAS du <sup>31</sup> P de PN	50
<b>II.6</b>	Morphologie de phosphate naturel à différents agrandissements	51
<b>II.7</b>	Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur PN	52
<b>II.8</b>	Principe d'adsorption à deux cycles	54
<b>II.9</b>	Isotherme d'adsorption à deux cycles du NH <sub>3</sub> sur le PN.	54
<b>II.10</b>	Isotherme d'adsorption à deux cycles du CO <sub>2</sub> sur le PN	55
<b>II.11</b>	pH de la suspension de phosphate naturel	56
<b>II.12</b>	Distribution des ions de Pb (II) comme espèces en fonction du pH	60
<b>II.13</b>	Effet du pH sur l'adsorption des ions de Pb (II) sur le phosphate naturel	60

<b>II.14</b>	Effet de la quantité PN sur l'adsorption d'ions de Pb (II)	61
<b>II.15</b>	Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption des ions de Pb (II) par PN	62
<b>II.16</b>	Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des ions de Pb (II) par PN	63
<b>II.17</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle premier ordre pour différentes concentrations d'adsorbat	74
<b>II.18</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle premier ordre pour différentes températures	74
<b>II.19</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-premier ordre pour différentes concentrations d'adsorbat	76
<b>II.20</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-premier ordre pour différentes températures	77
<b>II.21</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle second ordre pour différentes concentrations d'adsorbat	79
<b>II.22</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle second ordre pour différentes températures	80
<b>II.23</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-second ordre pour différentes concentrations d'adsorbat	82
<b>II.24</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-second ordre pour différentes températures	83
<b>II.25</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle d'Elovich pour différentes concentrations d'adsorbat	85
<b>II.26</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle d'Elovich pour différentes températures	86
<b>II.27</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion Intraparticulaire pour différentes concentrations d'adsorbat	87
<b>II.28</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion Intraparticulaire pour différentes températures	88
<b>II.29</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion externe de transfert de masse pour différentes concentrations d'adsorbat	90

<b>II.30</b>	Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion externe de transfert de masse pour différentes températures	90
<b>II.31</b>	Isotherme d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel	98
<b>II.32</b>	Transformée linéaire de l'équation de l'isotherme de Langmuir ( <i>a</i> ) et Freundlich ( <i>b</i> )	100
<b>II.33</b>	Courbe d'isostère $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption d'ion de Pb (II) sur PN.	101

# Liste des abréviations

## Abréviations

$C$  épaisseur de la couche limite ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$C_o$  concentrations initiales ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_e$  concentration d'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$C_t$  concentrations à l'instant  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$D_{P_w}$  coefficient de diffusion dans les pores de Weber et Morris ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) ou ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )

$D_{P_u}$  coefficient de diffusion dans le solide de Urano et Tachikawa ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ ), ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ou ( $\text{m}^2.\text{min}^{-1}$ )

$d$  diamètre des particules (cm)

$d_{h.k.l}$  distance inter-réticulaire entre les plans (h.k.l) diffractant l'onde incidente

$h_1$  taux d'adsorption initial de modèle pseudo premier ordre

$h_2$  taux d'adsorption initial de modèle pseudo second ordre

$K$  ordre de la diffraction (nombre entier)

$K_L$  constante de l'équation de Langmuir ( $\text{L.g}^{-1}$ )

$K_F$  constante de l'équation de Freundlich

$k_1$  constante de vitesse d'adsorption du premier ordre

$k_1'$  constante de vitesse de pseudo premier ordre

$k_2$  constante de vitesse d'adsorption du second ordre

$k_2'$  constante de vitesse de pseudo-second ordre

$k_w$  constante de vitesse de diffusion intraparticulaire de Weber et Morris ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ )

$m$  nombre de paramètres de modèle

$m_s$  masse l'adsorbant (g)

$n$  nombre de données expérimentales

$I/n$  indique l'intensité d'ions de métal sur l'adsorbant

$q$  capacité adsorbées ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{max}$  capacité maximale d'adsorption

$q_t$  quantités adsorbées à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_e$  quantités adsorbées à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{e.exp}$  quantités adsorbées expérimentaux ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_{e.cal}$  quantités adsorbées calculés ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$\Delta q$  erreurs

$R$  rendement (%)

$R^2$  coefficients de corrélation

R constante des gaz parfaits ( $8.3145 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$R_L$  paramètre de séparation dimension de modèle de Langmuir

$r_0$  rayon de la particule de l'adsorbant (cm)

$S$  surface spécifique d'adsorbant ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )

$T$  température (K)

$t$  temps de contact (min)

$t_{1/2}$  temps de demi-adsorption (s)

$V$  volume de solution (L)

$\theta$  angle de diffraction (degré)

$\lambda$  longueur d'onde du faisceau incident (Å)

$\alpha$  taux d'adsorption initiale

$\beta$  constante de désorption

$\beta_{F.F.S}$  coefficient de transfert de masse externe ( $\text{m.s}^{-1}$ ) ou ( $\text{cm.s}^{-1}$ )

$\beta_{F.M.W}$  coefficient de diffusion dans le film de Mathews et Weber ( $\text{cm.s}^{-1}$ )

PN phosphate naturel

Pb (II) ions de plomb

# Sommaire

# Sommaire

<b>Dédicaces</b>	I
<b>Remerciements</b>	II
<b>ملخص</b>	III
<b>Résumé</b>	IV
<b>Abstract</b>	V
<b>Liste des tableaux</b>	VI
<b>Liste des figures</b>	VII
<b>Liste des abréviations</b>	XI
<b>Introduction générale</b>	1
Référence bibliographique	3
<b>Partie I Synthèse bibliographique</b>	
<b>Chapitre I</b> Généralité sur les métaux lourds et leurs procédés de dépollution des eaux contaminées	
I Introduction	5
II Généralité sur les métaux lourds	5
III Origines des métaux lourds	6
IV Impact des métaux lourds sur l'environnement et l'homme	6
V Généralité sur le plomb	7
VI Procèdes de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds	8
VII Choix de la technique	9
VIII Généralités sur le phénomène d'adsorption	9
VIII.1 Définition	9
VIII.2 Types d'adsorption	9
VIII.3 Description de la cinétique et du mécanisme de processus d'adsorption	10
VIII.4 Facteurs influençant l'adsorption	12
VIII.5 Choix des adsorbants	12
IX Conclusion	12
<b>Chapitre II</b> Généralité sur les apatites	
I Introduction	14
II Phosphates de calcium apatitiques	14
III Utilisation des apatites	15

IV Hydroxyapatite	16
IV.1 Structure des apatites	16
IV.2 Propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites	19
IV.2.1 Solubilité	19
III.2.2 Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite	19
IV.2.3 Stabilité thermique	22
IV.2.4 Surface spécifique	22
IV.3 Propriétés d'adsorption des apatites	22
IV.3.1 Substitution dans les apatites	22
a- Substitution du calcium	22
b- Substitution du phosphore	23
c- Substitution du fluor	23
IV.3.2 Mécanisme d'adsorption	25
a. Cas de plomb	26
V Conclusion	27
Référence bibliographique	28
<b>Partie II Expérimentale</b>	
<b>Chapitre III Préparation et caractérisation de solide utilisé</b>	
I Introduction	43
II Détermination de la distribution granulométrique	43
III Analyse chimique	44
IV Analyse thermique	44
V Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de fourrier	46
VI Diffraction des rayons X	48
VII Spectroscopie RMN <sup>31</sup> P	49
VIII Analyse par le microscope électronique à balayage	50
IX Mesure de la surface spécifique	52
X Détermination du caractère acido-basique de l'apatite	53
XI Mesure pH de la suspension du phosphate naturel	56
XII Comparaison des phosphates naturels Algérien avec ceux provenant d'autres pays	56
XIII Conclusion	57
<b>Chapitre IV Etude de l'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel en milieu aqueux</b>	

I Introduction	58
II Protocole opératoire	58
II.1 Effet de masse	58
II.2 Effet de pH	58
II.3 Effet de concentration	58
II.4 Effet de température	59
III Discussions et résultats	59
III.1 Effet du pH	59
III.2 Effet de la dose du phosphate naturel	60
III.3 Effet de la concentration des ions de plomb sur la cinétique d'adsorption	61
III.4 Effet de la température sur la cinétique d'adsorption d'ions de plomb	62
IV Conclusion	63
<b>Chapitre V</b> Modélisation des résultats d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel	
I Introduction	64
II Etude de la cinétique d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel	64
II.1 Modèle premier ordre	65
II.2 Modèle pseudo premier ordre	65
II.3 Modèle second ordre	66
II.4 Modèle pseudo second ordre	67
II.5. Model Elovich	68
II.6 Modèle basé sur la diffusion moléculaire	69
II.6.1 Modèle de diffusion Intraparticulaire	71
a- Modèle de Weber et Morris	71
b- Modèle d'Urano et Tachikawa	72
II.6.2 Modèle de diffusion externe de transfert de masse	72
a- Modèle de Mathews et Weber	72
b- Modèle de Frusawa et Smith	73
II.7 Discussion et résultats	73
II.7.1 Premier ordre	73
II.7.2 Pseudo-premier ordre	75
II.7.3 Second ordre	79
II.7.4 Pseudo-second ordre	81
II.7.5 Elovich	85

II.7.6	Modèle de diffusion	87
a-	Diffusion Intraparticulaire	87
b-	Diffusion externe de transfert de masse	90
II.8	Validité des modèles	91
II.8.1	Les différentes formes d'erreurs	91
II	Etude isotherme	97
II.1	Modèle de Langmuir	98
II.2	Modèle de Freundlich	99
II.3	Discussion	99
III.	Etude thermodynamique	100
IV	Comparaison des résultats avec d'autres études	101
V	Mécanisme d'adsorption	102
VI	Conclusion	103
	Référence bibliographique	104
	<b>Conclusion générale et les perspectives</b>	115
	Référence bibliographique	118

# Introduction générale

## Introduction générale

L'industrialisation rapide et l'urbanisation ont entraîné la détérioration de la qualité de l'eau, de l'air et du sol. Les eaux naturelles sont contaminées par les métaux lourds provenant de l'exploitation minière, des déchets et rejets industriels. L'augmentation considérable de l'utilisation de ces éléments au cours des dernières décennies a finalement abouti à un accroissement du flux des substances métalliques dans l'environnement [1]. Les métaux lourds ont particulièrement posé une menace sérieuse pour la faune et la flore en raison de leur bioaccumulation, leurs propriétés non biodégradables et leur toxicité [2, 3]. Les métaux couramment rencontrés ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc.) sont toxiques, tant sous leur forme chimiquement combinée que sous la forme élémentaire [1]. La pollution due au plomb a été reconnue comme une menace potentielle [4]. L'exposition à des niveaux excessifs de plomb dans l'environnement crée des effets néfastes sur la santé et provoque des problèmes de pollution [5]. Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par les ions de plomb.

Les technologies conventionnelles pour l'élimination des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses sont la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et la sorption [6]. Parmi celles-ci, la sorption est une technologie prometteuse pour pallier au problème de pollution, étant donné qu'elle présente plusieurs avantages (efficacité, manipulation facile, disponibilité de différents adsorbants et haute rentabilité) [7].

Plusieurs matériaux naturels et synthétiques ont été étudiés comme adsorbants pour les métaux lourds. Parmi ceux-ci, des oxydes de métaux activés, argiles, phosphate et carbone sont les plus largement utilisés, mais leurs coûts élevés ont limité leur utilisation à grande échelle pour l'élimination des métaux lourds toxiques [8].

Toutes les sources de phosphate inorganique sont des apatites, qui proviennent de différentes origines (minérale, synthétique). La famille de phosphates de calcium est importante par le grand nombre de composés qu'elle comporte et par leur influence dans la nature et dans le milieu vivant. La composition des phosphates naturels varie d'un gisement à un autre, selon la situation géographique et les conditions climatiques de la région. Ceci est en parfait accord avec la littérature [4] qui montrent une corrélation entre la composition et le processus d'adsorption. En effet ces minéraux (apatite) ont montré de nombreuses propriétés ayant un

intérêt particulier pour ces applications à savoir la capacité d'accueillir de très nombreux ions, la stabilité chimique, la stabilité thermique et un potentiel élevé pour immobiliser certains ions de métaux lourds [1, 9-14].

Le phosphate naturel de haute qualité a déjà trouvé des applications majeures (production de l'acide phosphorique, fabrication d'engrais et d'hydroxyapatite) est trop coûteux pour être utilisé commercialement. Cependant, la faible qualité du phosphate de roche (<15%  $P_2O_5$ ) et pyrophyllite sont relativement peu coûteux, doivent être explorées pour une application dans la séparation d'ions de métaux lourds [15].

L'Algérie dispose d'une réserve importante en phosphate que se trouve dans le gisement de Djebel Onk situé dans l'Est du pays. Cette ressource naturelle constitue la base des engrais phosphatés et sert à la préparation de l'acide phosphorique.

L'objet de cette étude consiste à l'exploitation de ce minéral naturellement abondant dans le cadre des procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds.

Le travail que nous présentons est composé de deux grandes parties :

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude bibliographique, qui donne une synthèse des informations publiées et qui est subdivisée en deux chapitres.

**Chapitre I:** généralité sur les métaux lourds et leurs procédés de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds.

**Chapitre II:** généralités sur les apatites.

La deuxième partie de ce travail, constitue la partie expérimentale, qui est scindée en trois chapitres.

**Chapitre I:** préparation et caractérisation de solide utilisé (phosphate naturel).

**Chapitre II:** étude des propriétés d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel en milieu aqueux.

**Chapitre III:** modélisations des résultats d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale dans laquelle nous soulignons l'importance de combiner des approches théoriques et expérimentales afin de décrire le mécanisme d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel.

# Références bibliographiques

- [1] Saxena S., D'Souza S.F., 2006. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, Vol. 32, 199–202.
- [2] Trivedi P., Axe L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, 2215–2223.
- [3] Dong D.M., Hua X.Y., Li Y., Zhang J., Yan D., 2003. Chemical processes at the water-manganite (-MnOOH) interface, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, 4106–4112.
- [4] Keleş E., Kadir Özer A., Yörük S., 2010. Removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade), *Desalination*, Vol. 253, 124–128.
- [5] Naseem R., Tahir S.S., 2001. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, Vol. 35, 3982–3986.
- [6] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben A., Feki M., Jamoussi F., Montiel A., 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, 412–420.
- [7] Mohammad A., Mohamed NPA., 1997. Physico-chemical adsorption treatments for minimization of heavy metal contents in water and wastewaters, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 56, 523–39.
- [8] Kandah. M., The potential use of low-grade phosphate rocks as adsorbent, 2002. *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 25, 921–924.
- [9] Ma Q.Y., Logan T.J., Train S.J., 1995. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, 1118–1126.
- [10] Chen X., Wright J.V., Conca J.L., Peurrung L.M., 1997. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, 624–631.
- [11] Prasad M., Amritphale S.S., Saxena S., Chandra N., 2000. Separation of lead ions on francolite surfaces, *Separation Science and Technology*, Vol. 35, 2431–2442.
- [12] Cao X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P., Harris W., 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 5296–5304.
- [13] Monteil-Rivera F., Fedoroff M., 2002. Sorption of inorganic species on apatite from aqueous solutions, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., New York, pp.1–26.

[14] Prasad M., Saxena S., 2004. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto low cost mineral adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, 512–1522.

[15] Prasad M., Saxena. S., Amritphale. S.S., Chandra. N., 2000. Kinetics and isotherms for aqueous lead adsorption by natural minerals, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, 3034–3037.

Partie I  
Synthèse bibliographique

Chapitre I  
Généralité sur les métaux lourds et leurs  
procédés de dépollution des eaux  
contaminées

## I Introduction

Les métaux lourds, ou éléments en traces métalliques, sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement (air, eau et sols) [1]. A l'état de traces, ils sont nécessaires aux êtres vivants [2, 3]. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [4]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Ces métaux lourds posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables [5]. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration et leur spéciation [1]. Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [6]. Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par les métaux lourds.

## II Généralité sur les métaux lourds

Généralement, on appelle métaux lourds, tous les éléments métalliques naturels ou dans autre cas métalloïdes. L'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique [7]. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre [8, 9] et dépend du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [1]. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme tout les métaux caractérisés par une densité élevée, supérieure à  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  [1, 7, 10-12]. En *chimie*, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents...). En *science du sol*, il est convenu de parler d'*éléments trace métalliques* qui désignent des composés naturels présents à très faible concentration. En *toxicologie*, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme [11]. Le *géologue*, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ) [13]. Dans les *sciences environnementales*, les métaux lourds associés

aux notions de la *pollution* et de la *toxicité* sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn) [1, 11]. Ils englobent l'ensemble des métaux présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement [11]. La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante [14]. Certains de ces éléments, présents à l'état des traces, sont essentiels pour les organismes vivants (Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn) mais l'augmentation de leur concentration peut aboutir à des phénomènes toxiques [6, 4, (2, 3, 4 de 1)]. D'autres métaux lourds tels que Pb, Hg, Cr et Cd sont, en revanche, très toxiques même à l'état de traces [1, 11, 15]. La toxicité des métaux lourds vis-à-vis des organismes vivants dépend de leur nature, la concentration, le mode d'action, la spéciation et leur biodisponibilité [1].

### III Origines des métaux lourds

Les métaux lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, les incendies de forêts, l'altération des continents et de la roche mère du sous-sol [1, 11, 15, 16]. Mais la quantité la plus importante introduite dans l'environnement est liée à *l'activité humaine*. Cette contamination a plusieurs origines telles que [1, 11, 15, 17] :

- Activités pétrochimiques et minière;
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations);
- Incinération de déchets;
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères);
- Agriculture (pesticides, engrais, ...etc.).

### IV Impact des métaux lourds sur l'environnement et l'homme

Les métaux lourds sont dangereux car :

- Ils ne sont pas dégradables au cours du temps [7, 18];
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations [18];
- Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques [7, 18];

- Ils sont exposés par inhalation [1], d'eau contaminée [7] et l'exposition à des sols contaminés de déchets [11, 13, 19, 20];
- Ils peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou inhalation [13, 17] qui provoque des effets chroniques ou aigus [7, 11, 21-25].

Les principaux dangers des métaux lourds [7]:

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels;
- Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries;
- Ils changent notre code génétique;
- Ils produisent les radicaux libres;
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification;
- Ils causent des allergies;
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

## V Généralité sur le plomb

Le plomb est présent dans la nature sous forme métallique, inorganique, organique et rarement élémentaire [11]. Il dispose de propriétés intéressantes: flexibilité, densité élevée, résistance à la corrosion et à certains rayonnements qui le rendent utile pour des usages variés (pigments, peintures, alliages, soudures, batteries, autres appareils électriques et matières plastiques [26]). La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 [26]. Cependant, la plupart de ces concentrations que l'on trouve dans l'environnement sont dues aux activités humaines.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses [2]. Il compte parmi les métaux le plus dangereux qui ne possède aucune activité biologique favorable [10, 23, 24, 27, 28].

Emission de plomb dans l'environnement (air, eau et sol) sont respectivement 332, 138 et 796 en milliers de tonnes/ an [29]. 10 à 20% du plomb consommés par l'homme proviendraient de l'eau. Le reste serait dû aux aliments et aux poussières de l'air [30]. L'objectif général en matière de gestion des risques est de réduire, le plus possible, l'exposition au plomb. Cet objectif de diverses initiatives fédérales de gestion des risques visant les produits de consommation, les cosmétiques, l'eau potable, les aliments, les produits de santé naturels, les produits thérapeutiques, le tabac et les milieux tels que la poussière domestique, la terre et

l'air [31]. Des mesures ont également été prises pour supprimer l'utilisation de peintures contenant du plomb dans l'habitat, l'installation de canalisations en plomb pour l'alimentation en eau et pour réduire la teneur en plomb dans l'eau potable [32]. À titre d'exemple, les concentrations moyennes de plomb dans l'air ambiant ont diminué de plus de 99 % entre 1984 et 2008 [31] du fait notamment de l'arrêt de la commercialisation de l'essence au plomb [32].

À la demande de la Direction de l'eau, de la biodiversité et de la Direction générale de la santé (DGS), ce rapport, qui a bénéficié du concours du Haut Conseil de la Santé Publique, analyse et évalue les actions entreprises pour respecter la limite de  $10 \mu\text{g.L}^{-1}$  de plomb dans l'eau potable. Cette limite s'appliquera à partir du 25 décembre 2013, conformément à la directive européenne relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine [33]. Le journal officiel de la république algérienne n° 24 (17 Rabie El Aouel 1427, 16 avril 2006) évalué que les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels pour le plomb est de  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  et tolérance aux valeurs Limites anciennes Installations  $0,75 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Les experts s'accordent aujourd'hui sur le fait que la notion de seuil en deçà duquel le plomb n'aurait pas d'impact sur la santé humaine, c'est l'objet d'un consensus de la communauté scientifique [33]. De nombreuses études et rapports ont été effectués sur les concentrations de plomb dans l'environnement dans le cadre d'initiatives nationales, provinciales et municipales dans l'ensemble du territoire, et leurs résultats indiquent que les concentrations de plomb ont baissé de façon significative dans la plupart des milieux de l'environnement ces dernières décennies [31].

## **VI Procèdes de dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds**

Les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux [18].

Les principales technologies utilisées pour l'élimination des métaux lourds de ces effluents sont la précipitation chimique [18, 34], la bioprécipitation [35], l'échange d'ion [36-39], la biosorption [40], la séparation (physique [41], électrochimique [42] et membranaire [18]), l'extraction par solvant [43], la flottation [44], la cémentation [45, 46], l'électrolyse [18], la coagulation-floculation [47] et l'adsorption [48].

## VII Choix de la technique

Le choix d'une technique de dépollution des effluents chargés en métaux lourds dépend de plusieurs facteurs. Les plus importants d'après les études effectuées dans ce domaine [49] sont les contraintes technique, économiques et sociales [18, 50].

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés aux cours des dernières décennies afin de développer des procédés efficaces et peu coûteux pour traiter les effluents chargés en métaux [51, 52].

Parmi les techniques de traitement développées jusqu'à nos jours, l'adsorption reste la méthode la plus utilisée pour l'enlèvement des métaux des eaux [53-55], grâce aux avantages suivants [56].

- L'efficacité d'élimination pour les grandes ou les faibles concentrations;
- La possibilité d'utiliser des adsorbants à faible coût;
- Minimisation des boues générées par le procédé, dans le cas où l'adsorbant est réutilisable.

## VIII Généralités sur le phénomène d'adsorption

### VIII.1 Définition

Le terme adsorption a été proposé la première fois par Kayser en 1881[57]. On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide selon divers processus plus ou moins complexe et intenses [11, 50, 58, 59]. Les sites où se fixent les molécules sont appelés sites actifs [60]. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé *adsorbat*, par contre, le support est nommé *substrat ou adsorbant* [50].

### VIII.2 Types d'adsorption

Tous les processus d'adsorption peuvent être classés en physisorption (adsorption physique) ou chimisorption (adsorption chimique), selon la nature de force d'interaction entre adsorbat/ adsorbant [59, 50, 61-63]. Les critères qui permettent de différencier ces deux types d'adsorption sont rassemblés dans le tableau I.1

**Tableau I.1:** Différences entre type d'adsorption (physisorption et chimisorption)

	<b>Chimique</b>	<b>Physique</b>	<b>Référence</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaisons fortes (covalent ou ioniques)	Liaison faibles (forces de Van der Waals, dipôle-dipôle ou de dispersion)	[11, 50, 60-62, 64, 65,]
<b>Type des interactions</b>	Chimique	Physique	[60, 63]
<b>Saturation</b>	Monocouche	Multicouche	[11, 50, 60-63, 65]
<b>Caractère de la surface</b>	Produisant une modification des molécules adsorbées (perturbant leurs structures électroniques)	N'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.	[61]
<b>Chaleur d'adsorption</b>	Entre 40 et 800 kJ.mol <sup>-1</sup>	Entre 5 - 40 kJ.mol <sup>-1</sup>	[60, 63]
<b>Cinétique d'adsorption</b>	Lente, pouvant être catalysée	Rapide, n'est pas un processus catalysé	[11, 50, 60-65]
<b>Nature de l'adsorption</b>	Irréversible (spécifique)	Réversible (non spécifique)	[11, 60-62, 65]
<b>Température</b>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température	[11, 50, 61]

### VIII.3 Description de la cinétique et du mécanisme de processus d'adsorption

À un instant donné, la quantité fixée par l'adsorbant est différente de celle en équilibre d'un adsorbat. Ceci est dû à des effets de cinétique de transfert de matière [59]. La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un adsorbant est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque [66]. Pour comprendre ces effets, il est nécessaire de se pencher sur les mécanismes de transfert de matière d'un adsorbat vers un adsorbant. La compréhension de ces mécanismes est très importante lors des adsorbants favorisant la cinétique la plus rapide possible [67]. La rétention d'un adsorbat (métal) par un matériau est assurée par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ioniques, complexation ou précipitation à la surface [68].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [9, 60, 61, 63, 65].

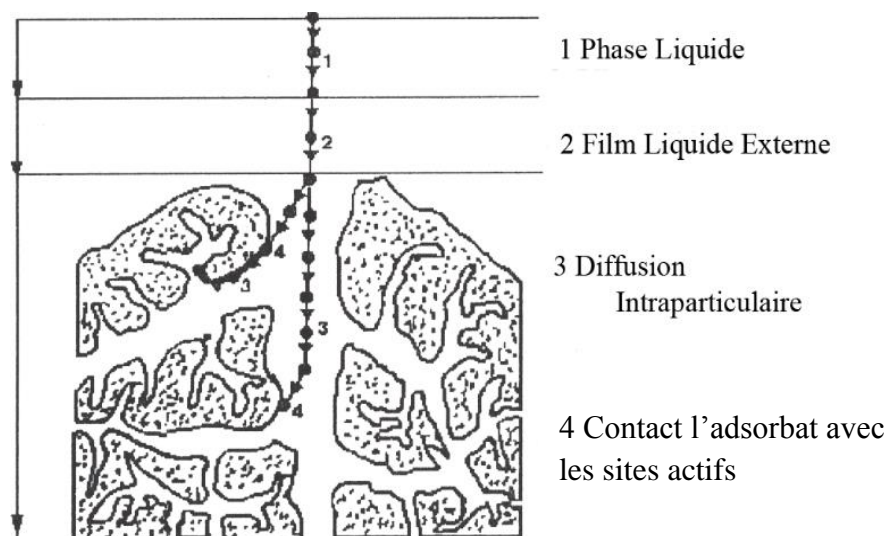
**Etape 1:** Très rapide : transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la couche interne de la surface de l'adsorbant (couche limite du matériau);

**Etape 2:** Rapide : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant (déplacement de soluté jusqu'au contact de l'adsorbant);

**Etape 3:** Lente : transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui concerne la diffusion de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration;

**Etape 4:** Très rapide : contact l'adsorbat avec les sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

La figure I.1 présente les quatre étapes du processus d'adsorption (les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [61]).



**Schéma I.1:** Mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un adsorbant [69]

La cinétique d'adsorption intrinsèque est généralement très rapide. Par conséquent, il est admis que la cinétique d'adsorption globale est uniquement limitée par les processus de transport [70] (étape plus lente dite étape limitante [59]). L'étude des cinétiques d'adsorption permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique [60].

#### **VIII.4 Facteurs influençant l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs tel que la température, concentration, pH, surface spécifique, porosité, polarité, nature de l'adsorbé ...etc [57, 65].

#### **VIII.5 Choix des adsorbants**

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contact d'un matériau adsorbant avec les ions en solution. Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumine activée, oxyde de fer, hydroxyde d'aluminium,...), [71]. Les recours à l'adsorption ces dernières années est de plus en plus marqués. Il s'agit d'une adsorption sur des supports d'origines naturels (tourbe, bois, argiles, diatomite,...etc. [72-75]). Les nombreuses études faites dans le domaine sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible cout, et la disponibilité de ces matières naturels.

A cet effet, et dans le but de bien approfondir l'étude du processus d'adsorption, il nous a semblé intéressant de donner une généralité sur les phosphates naturels.

#### **IX Conclusion**

Du fait de leurs propriétés physiques intéressantes, les métaux sont très largement utilisés par l'homme. Cette utilisation modifie, très significativement, leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement. Ils favorisent les risques continus sur l'environnement et la santé humaine à cause de leur toxicité surtout pour le plomb, le mercure, et le cadmium [7].

Le plomb a plusieurs utilités industrielles. Nous sommes exposés au plomb dans l'air, le sol, et l'eau. L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses [11].

Après avoir prendre connaissance de ces informations, on a intérêt de proposer une solution de traitement des ions de plomb. L'enjeu économique, étant dans cette application, un élément déterminant, il faut s'orienter vers des procédés au coût de fonctionnement le plus faible possible. L'orientation choisie est celle d'étudier les possibilités de traitement par adsorption

en raison de la grande diversité des matériaux disponibles. Néanmoins, les conditions de cette application ne sont pas favorables à des capacités de traitement à priori importantes.

# Chapitre II

## Généralité sur les apatites

## I Introduction

La famille de phosphates de calcium est importante par le grand nombre de composés qu'elle comporte et par leur influence dans la nature et le milieu vivant. L'apatite est la forme la plus stable et la plus insoluble de tous les phosphates de calcium, c'est d'ailleurs celle qui subsiste dans la nature que ce soit dans les phosphates sédimentaires ou biologiques (os et dents).

Les phosphates de calcium suscitent un vif intérêt en tant que substituts osseux grâce à sa composition chimique voisine de celle de la phase minérale des tissus osseux (inorganique) [76, 77].

Dans ce chapitre nous allons présenter les données et résultats majeurs de la littérature disponible sur les propriétés générales des apatites, et plus spécifiquement celles des hydroxyapatites phosphocalciques.

## II Phosphates de calcium apatitiques

Le terme apatite provient d'un terme grec signifiant « décevant » [78]. Les phosphates de calcium apatitiques présentent de nombreux composés chimiques de structures et de compositions variables (structure cristallines et des propriétés physico-chimiques très différentes [79]). Ils peuvent apparaître sous différentes forme: hydrates, hydroxydes ou anhydrides [77, 78]. Suivant le rapport molaire de Ca/P on distingue différents type de phosphates de calcium voir tableau I.2

**Tableau I.2:** Différents types phosphates de calcium [1, 79, 80].

Phosphates de calcium		Abréviation	Formule chimique	Ca/P
Phosphate monocalcique	Hydraté	MPCM	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	0,50
	Anhydre	MCPA	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	
Phosphate dicalcique	hydraté (brushite)	DCPD	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
	anhydre (monétite)	DCPA	$\text{CaHPO}_4$	
	Pyrophosphate de calcium $\alpha, \beta$ ou $\gamma$	/	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
Phosphate octocalcique	Tricalcique	OCPt	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
	Apatitique	OCPa	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{3.5}(\text{OH})_{0.5}$	
	Amorphe	OCPam	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	
Phosphate tricalcique	$\alpha$	CP $\alpha$	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
	$\beta$ (whitlockite)	CP $\beta$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	
	Apatitique	TCPa	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	

	Amorphe	ACP	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
phosphocalcique	Hydroxyapatite	HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
	Fluorapatite	/	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$	
Phosphate tétracalcique		TTCP	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2,00

Certains phosphates de calcium ont le même rapport atomique Ca/P, mais les structures cristallines différentes. Par ailleurs, certaines apatites possèdent la même structure cristalline mais des compositions chimiques différentes [79].

Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques solides isomorphes. La plupart des études menées sur les apatites [81-83] ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline permettant diverses substitutions de cations et ou d'anion [1].

### III Utilisation des apatites

Les apatites, principaux minerais des roches phosphatées, sont utilisés comme matériaux dans de nombreux domaines. La majorité des phosphates 95 % en 1997 (environ 140 mt par an) [7, 84], est utilisée comme engrais dont il est un des éléments chimiques majeurs nécessaires à la maîtrise et à l'intensification des cultures et agroalimentaire. Le reste des phosphates est surtout utilisé dans l'alimentation animale et en agent séquestrant de calcium dans les détergents [85].

Le phosphate a pris une importance considérable dans le domaine de la médecine. En effet, les apatites constituent la majeure partie minérale des tissus calcifiés (tels que les os ou les dents) des mammifères. Ainsi les apatites synthétiques sont utilisées comme [84] :

- Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches);
- Comblement osseux pour les applications dentaires;
- Revêtement d'implants dentaires;
- Complément nutritionnel pour le l'ostéoporose (décalcification fonctionnelle).

L'apatite est aussi utilisée de façon plus marginale pour la chromatographie comme une phase stationnaire dans les colonnes pour la séparation de diverses molécules telle que la vitamine D [86].

Cependant, l'utilisation des phosphates s'applique aussi dans: réfractaires, céramiques, pigments, retardateurs de feu [87].

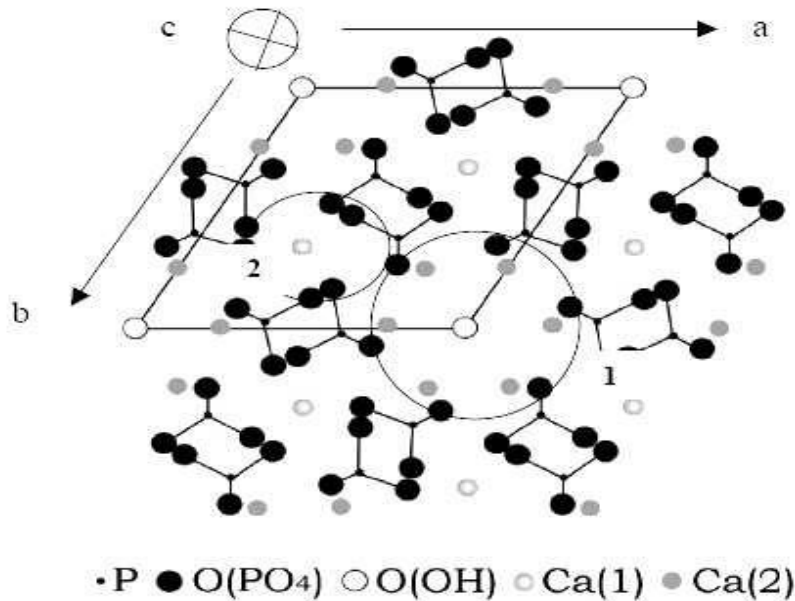
Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues [1] (les phosphates dans le traitement des eaux résiduaires polluées par les métaux lourds, des sols pollués, des boues et résidus solides (miniers, radioactifs, industriels et l'incinérations) [7]. L'intérêt des phosphates est dû aussi bien pour leurs caractéristiques structurales, propriétés physiques, propriétés de surface, stabilités chimiques ou durabilité que pour réactivités avec d'autres matériaux [88].

#### IV Hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  appartient à la grande famille des apatites. Les apatites, phosphates particulièrement stable, sont les espèces les plus abondantes des phosphates naturels [79]. Ce terme apatite a été donné à une famille de minéraux définie par la formule chimique générale de  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$  où M un cation divalent, XO un anion trivalent et Y un anion monovalent [1, 78]. Les hydroxyapatites phosphocalciques ne sont généralement pas stœchiométrique ( $\text{Ca/P} < 1.67$ ), elles peuvent être déficientes en calcium. Dans ce rapport, toutes les hydroxyapatites phosphocalciques déficientes ou non en calcium seront appelées hydroxyapatites [79]. Dans les milieux naturels, les phosphates évoluent vers leur forme la plus stable, c'est-à-dire l'apatite dont la forme la plus courante est phosphocalcique [1]. Les apatites phosphocalciques (hydroxyapatites et fluorapatites) possèdent la même structure cristalline mais des compositions chimiques et constantes de solubilités différentes ( $6,62 \cdot 10^{-126}$  et  $6,30 \cdot 10^{-137}$ ) [83]. Les apatites admettent un grand nombre de substitutions (impuretés) à des teneurs parfois élevées qui peuvent modifier fortement leurs propriétés physicochimique [79].

##### IV.1 Structure des apatites

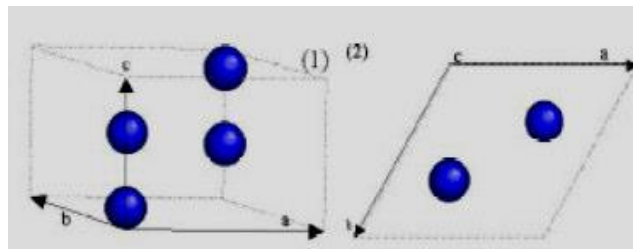
La structure du cristal de la fluoroapatite a été établie par Naray-Szabo et Mehmel [89-91] et repris depuis par plusieurs auteurs. D'après Bonel [92] et Young [93], la fluoroapatite cristallise dans un système hexagonal de groupe d'espace  $\text{P6}_3/\text{m}$  (P correspond à une maille primitive,  $6_3$  correspond à une rotation de  $\pi/3$  autour de l'axe c suivi d'une translation  $1/3$  parallèlement à c, m pour miroir perpendiculaire à c) avec paramètres de maille :  $a = 9,375 \text{ \AA}$  et  $c = 6,875 \text{ \AA}$  [83, 94-97], est souvent reconnue comme référence [83] (valeurs des paramètres de maille dépendent de la nature des ions M, XO et Y [1]), dont sa structure semblable à l'hydroxyapatite est schématisée par la figure I.2.



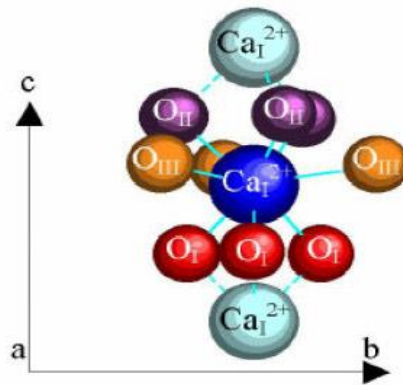
**Figure I.2:** Projection de la structure de l'hydroxyapatite phosphocalcique sur les plans (001) [93, 98]

L'arrangement quasi-compact des ions XO constitue le squelette de la structure apatitique. Cet assemblage rigide fait apparaître deux types de tunnels [1, 15, 99]:

Le premier site, de diamètre égal à environ 2,5 Å (dans le cas des apatites phosphocalciques) est occupé par quatre cations métalliques, présentent une symétrie de site  $C_h$  et notés M(I), ( $Ca_I$ ). Ces cations métalliques sont placés sur les axes ternaires de la maille hexagonale en position  $z = 0$  et  $z = 1/2$  (Fig I.3) et sont entourés de neuf atomes d'oxygènes (trois  $O_I$ , trois  $O_{II}$  et trois  $O_{III}$  [100]) (Fig I.4) [1, 15, 77-79, 100].

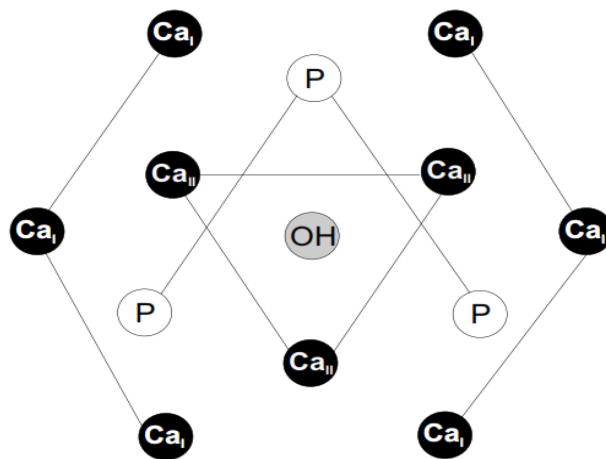


**Figure I.3:** Positions des atomes  $Ca_I$  dans le pseudo maille de la fluoroapatite (1) et sa projection sur le plan (001) (2)



**Figure I.4:** Environnement de  $\text{Ca}_I$  dans la maille de la fluorapatite phosphocalcique

Le second tunnel de diamètre plus grand que le précédent (3 à 4,5 Å dans le cas des apatites phosphocalciques), contient les six autres cations métalliques qui sont notés  $\text{M(II)}$  ( $\text{Ca}_{II}$ ). Ils sont situés à la périphérie du tunnel et présentent une symétrie de sites  $C_s$ . Ces cations métalliques sont positionnés à  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  de la maille, ils forment des triangles équilatéraux décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe  $c$  de la maille hexagonal) et sont occupés par les ions  $\text{F}^-$  dans le cas de la fluorapatite (ou  $\text{OH}^-$  dans le cas de l'hydroxyapatite (Fig I.5)). Leur coordinance est égale à 7, ils sont entourés d'oxygènes et d'anion  $\text{Y}^-$  (un  $\text{O}_I$ , un  $\text{O}_{II}$ , quatre  $\text{O}_{III}$  et un anion  $\text{Y}$  [100]) [1, 15, 77-79, 100].



**Figure I.5:** Vue de l'hydroxyapatite suivant l'axe  $c$

En tenant compte de ces deux sites cristallographiques, on peut donc représenter l'hydroxyapatite par la formule suivante:  $[\text{Ca}_I]_4[\text{Ca}_{II}]_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  dans le réseau complexe de ces apatites. Ces deux tunnels dans la structure apatitique donnent à ces matériaux des propriétés physico-chimiques importantes [77].

## IV.2 Propriétés physico-chimiques des hydroxyapatites

### IV.2.1 Solubilité

L'hydroxyapatite phosphocalcique est le composé le plus insoluble [78]. L'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium et par l'équilibre interfacial d'adsorption-désorption (Fig I.6). La constante de l'hydroxyapatite varie selon les conditions d'étude, la méthode de préparation de la poudre et sa cristallinité [100].

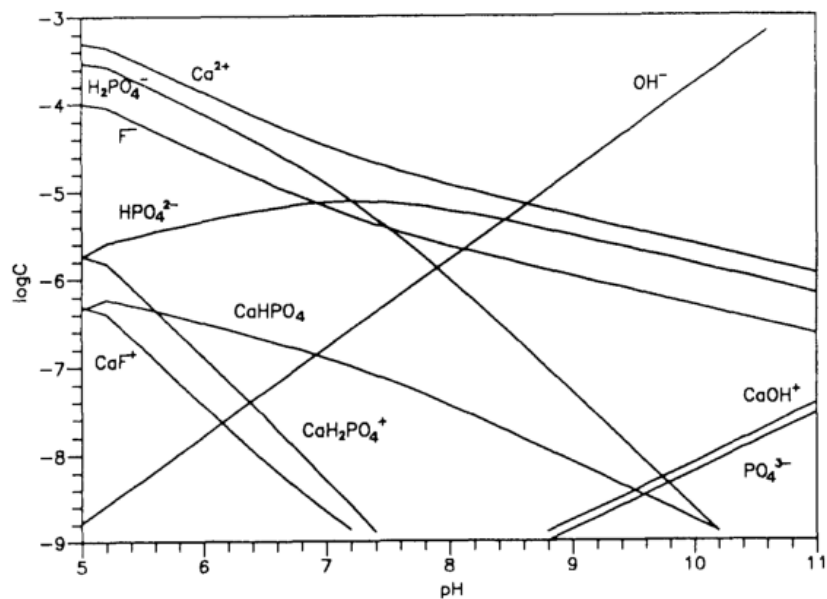


Figure I.6: Solubilité de fluorapatite en fonction de pH [101]

### III.2.2 Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface. A la surface des minéraux, le réseau cristallin est cassé, laissant les atomes de la surface insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinence de ces ions est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface [102].

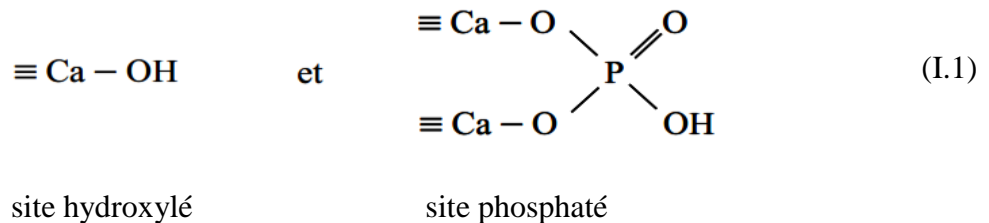
Il apparaît ainsi à la surface des minéraux une charge électrique variable, déterminée par la densité des sites de surface chargés et contrôlés par le pH. La charge nette du minéral est nulle appelée le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ) [103]. Supérieur et inférieur de cette valeur de pH, la charge de surface du minéral est respectivement négative et positive. Toutefois, cette dénomination (pH) n'est valable qu'en l'absence d'adsorption spécifique. Dans le cas

contraire, le pH correspondant est appelé point isoélectrique, noté  $p_i$  ou iep (isoelectric point).

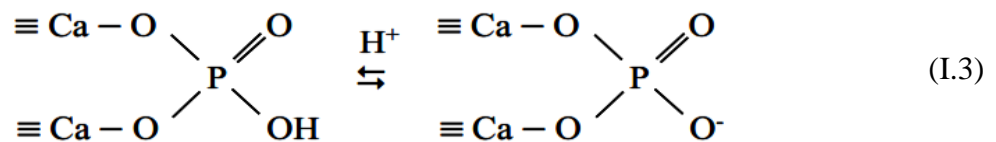
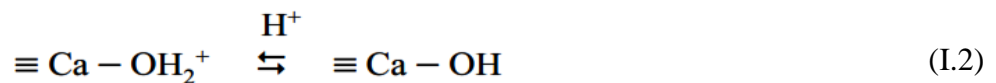
L'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente: des groupements fonctionnels phosphaté et hydroxylé [101, 104] et des propriétés amphotères, qui est responsable à la charge de surface hydroxyapatite.

Selon la littérature [101, 104-106] il y a deux hypothèses :

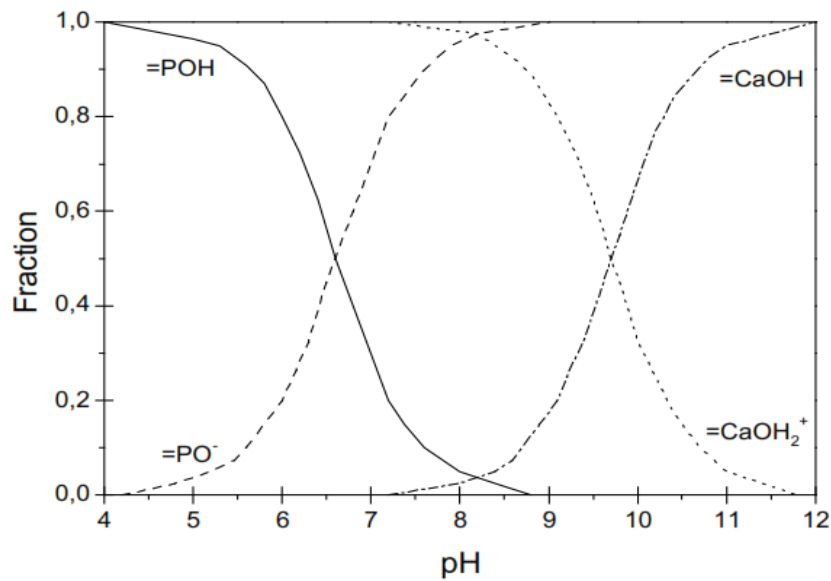
*1<sup>ère</sup> hypothèse* [101] : est basée sur la détermination du  $pH_{PCZ}$  où il existe les sites suivants:



Les deux sites sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions:

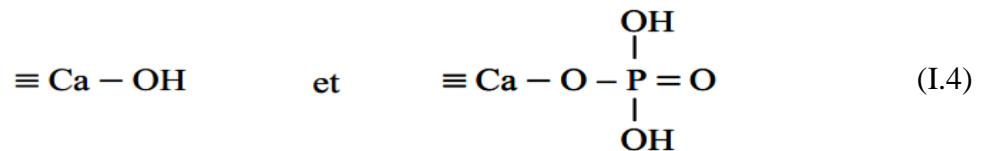


Le  $pH_{PCZ}$  de la fluoroapatite est égale 8,15. La figure I.7 montre la spéciation de ces complexes de surface en fonction de la valeur du pH de la suspension, indiquant que  $=\text{PO}^-$  et  $=\text{CaOH}_2^+$  sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du  $pH_{PCZ}$ . Les sites  $=\text{POH}$  et  $=\text{CaOH}$  deviennent quant à eux significatif, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au  $pH_{ZPC}$ .

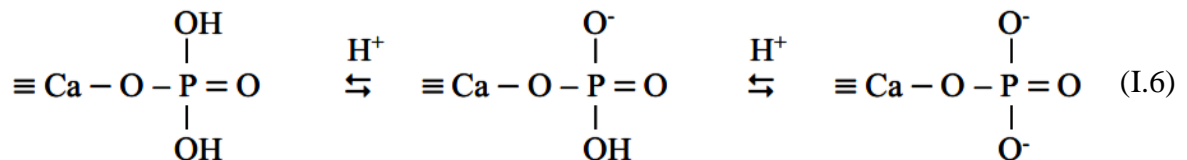


**Figure I.7:** Evolution de la nature des complexes de surface d'une fluoroapatite en fonction du pH [101]

2<sup>ème</sup> hypothèses [104-106]: est basée sur considérations d'ordre cristallographique, études de solubilité de l'hydroxyapatite et évaluation de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs <sup>45</sup>Ca et <sup>32</sup>P, dont l'existence des sites suivants :



Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



Les groupements phosphatés sont liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les deux types de sites calcium ont un comportement différent, les hydroxylés ont une nature amphotère tandis que les phosphatés sont complètement ionisés pour une valeur de pH > 5 [104].

### IV.2.3 Stabilité thermique

L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable et se décompose en phosphate tricalcique (TCP) et phosphate tétracalcique (TCPM) à température élevée en fonction de la pression de vapeur d'eau [100].

### IV.2.4 Surface spécifique

La calcination d'apatite augmente leur cristallinité et élimine les impuretés. Cette calcination augmente le rapport Ca/P de l'apatite [77, 107], qui est engendré une diminution de la surface spécifique [77, 108]. L'augmentation de la température du milieu réactionnel active la croissance des particules et entraîne une diminution de surface spécifique [78].

## IV.3 Propriétés d'adsorption des apatites

Les apatites ont été largement utilisées dans les procédés d'adsorption, grâce à leur grande capacité d'adsorption et d'échange ionique. Elles sont capables d'immobiliser différents métaux lourds [1, 78, 109-111], et diverses molécules organiques toxiques comme colorants [61, 112], pesticides [109, 111, 112, 113-116], protéines et porphyrines [77]. Leur capacité d'adsorption a été aussi exploitée dans des réactions de catalyse [117, 118].

### IV.3.1 Substitution dans les apatites

Le réseau apatitique est très flexible, il peut admettre de nombreuses substitutions ioniques (anioniques et cationiques) [77, 83, 119- 122]. Ces substitutions peuvent être remplacés, totalement ou partiellement [83]. Les paramètres de la maille de la structure apatitique changés par les substitutions ioniques qui est une création de lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stérique à l'échelle atomique.

Les différentes substitutions de l'apatite peuvent modifier fortement de manière générale leurs propriétés physico-chimiques (réseau cristallin, stabilité thermique et solubilité) [7, 15, 77 100].

#### a- Substitution du calcium

La présence de deux tunnels offre à l'apatite d'autres possibilités de substitution tout en gardant sa structure. L'ion M peut être facilement échangé par d'autres cations dont la taille et la charge peuvent être différentes de celle de M (ions monovalents, bivalents et trivalents [123- 130]). L'ion  $\text{Ca}^{2+}$  de rayon ionique 0,99 Å peut être remplacé totalement ou

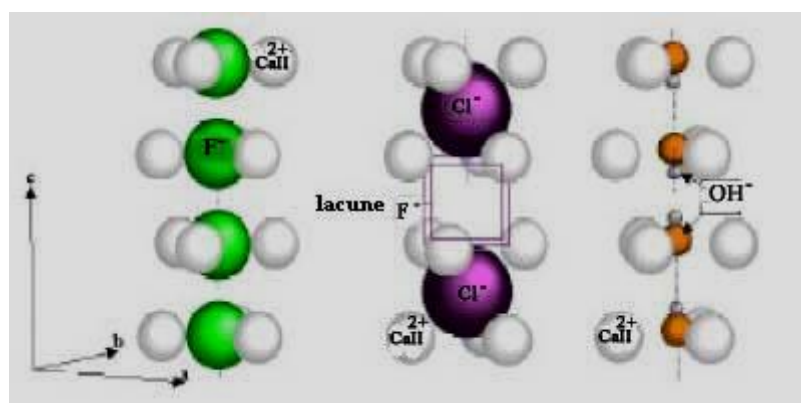
partiellement puisque la distribution des positions des ions de calcium n'est été pas équivalente (Ca I et Ca II [83]). Cette substitution d'ion de calcium nécessite de compensation de charges.

### b- Substitution du phosphore

Le rayon ionique de phosphore  $P^{5+}$  est de 0,31 Å peut être aussi remplacé par des cations de rayon compris entre 0,26 et 0,53 Å. Les ions  $PO_4^{3-}$  peuvent être substitués partiellement ou totalement par des groupements divalents, trivalents ou tétravalents [92, 130-132]. Quelque soit les substitutions le degré de charge de phosphore (+V) ne change pas, puisque les ions de  $PO_4^{3-}$  forment le squelette de la structure de base du réseau [83] ce qui exige que le nombre de sites cristallographiques soit limité, et l'absence des lacunes dans les sites de ces groupements, contrairement aux autres sites de la structure apatitique. La stoechiométrie engendrés par les multiples substitutions toujours les sites de  $PO_4^{3-}$  sont saturés au nombre de six par maille [77].

### c- Substitution du fluor

Les ions halogénures, groupement hydroxyle, groupements bivalents ou lacunes peuvent être remplacés par le fluor [83, 96, 97, 133]. Lorsque le substituant du fluor possède un rayon plus important, il n'occupe plus forcément la même position (Le long de l'axe de ces tunnels sont distribués les anions Y-, dont la localisation varie suivant leur nature [15]) (Fig I.8).



**Figure I.8:** Tunnels et environnement de l'axe sénaire hélicoïdal du réseau des apatites de  $OH^-$ ,  $Cl^-$ , et  $F^-$

Les apatites lacunaires sont bien connues, particulièrement celles où les lacunes concernent essentiellement la position du fluor. La formation de ces lacunes peut être plus au moins importante surtout dans les propriétés électriques, catalytiques et d'adsorption.

De manière générale il existe plusieurs types de substitution sont possibles [83] :

- Substitution d'un ion par un autre ion de même taille, mais de charge différente. Cette substitution ne change pas les paramètres cristallins;
- Substitution d'un ion par un autre ion de même charge, mais de taille différente, entraîne une distorsion du réseau cristallin et par conséquent une variation des paramètres de la maille;
- Substitution d'un ion par un ion de taille et de charges différentes. Ce type de substitution nécessite une compensation de charges, celle-ci peut être réalisée par une substitution couplée ou création de lacunes.

La substitution des ions M, XO et Y par des ions de valences identiques peut être totale, alors que l'incorporation d'ions de valences différentes est limitée et nécessite une compensation de charges afin de conserver l'électroneutralité de la structure. Celle-ci est obtenue par des substitutions couplées ou par la création de lacunes cationiques (sites M) et/ou anioniques (sites Y) [15, 134]. Rappelons que les sites XO sont toujours saturés à 6 ions par maille quels que soient les écarts à la stœchiométrie engendrés par les multiples substitutions [15, 100]. Le tableau I.3 rassemble les principaux cas de substitution [15, 77, 78, 109, 111, 135-157].

**Tableau I.3:** Principales substitutions possibles de M, XO et Y dans les réseaux apatitique

M			XO	Y
K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OH <sup>-</sup>
Eu <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Br <sup>-</sup>
Fe <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	I <sup>-</sup>
Ni <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>
Al <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	S <sup>2-</sup>
Ed <sup>4+</sup>	U <sup>4+</sup>	Th <sup>4</sup>	CrO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Lacune			SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
			GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	Lacune

A l'échelle atomique, que ce soit par la création des lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. D'une manière générale, les substitutions dépendent des réseaux cristallinités, stabilité thermique, ainsi de la solubilité [158]. Les apatites apparaissent donc comme des édifices particulièrement stables qui peuvent tolérer des écarts importants à la stœchiométrie [100].

La valeur des paramètres de maille, la position des ions, en particulier dans les tunnels, leur répartition entre les sites de calcium de type I et de type II, la déformation des angles et des longueurs de liaisons sont bien évidemment liées à la nature des ions substituants (rayon ionique, charge, polarisabilité, électronégativité, etc...). Les grandeurs thermodynamiques comme la solubilité, l'enthalpie de formation dépendent aussi de ces substitutions [77].

### **IV.3.2 Mécanisme d'adsorption**

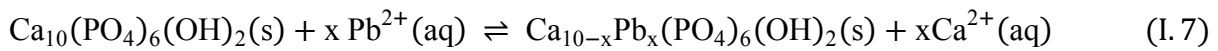
Les études relatives à la connaissance du mécanisme responsable de la fixation des ions métalliques sur la surface des apatites sont variées [15] en fonction de l'élément considéré et des conditions expérimentales. Par contre, les discussions sur la nature des groupes fonctionnels de la surface du phosphate sur la fixation des espèces toxiques sont quasi-absentes [15]. Des mécanismes ont été avancés pour expliquer la bonne affinité des apatites vis-à-vis des métaux lourds liée à la fois à la nature du métal et celle de l'apatite. La détermination du mécanisme d'adsorption des métaux lourds sur l'hydroxyapatite a suscité un grand intérêt [159].

Ainsi, la réactivité de la surface des minéraux apatitiques est très souvent confondue avec leur structure [15]. D'une manière générale, plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent au cours des transferts de la phase liquide vers la phase solide notamment l'échange ionique, la dissolution précipitation, l'adsorption ou la complexation de surface [15, 79, 160]. Parfois, plusieurs phénomènes ont été mentionnés simultanément [15, 79, 161], avec une bonne contribution des interactions des cations métalliques avec la surface de l'adsorbant, d'autant plus que la distinction entre ces différents mécanismes est difficile [15, 79].

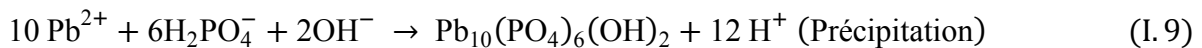
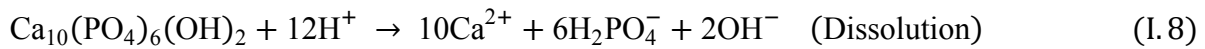
Nous nous contenterons pour cette étude bibliographique de rapporter les résultats concernant le piégeage des ions de plomb (métaux que nous utilisons durant notre étude).

### a. Cas de plomb

L'élimination des ions plomb à partir d'une solution aqueuse par les apatites reçu une attention particulière par rapport aux autres métaux lourds à cause de la toxicité et de la stabilité du précipité formé à la fin de la réaction d'adsorption de cet élément [15, 162,163]. Plusieurs études ont été menées pour déterminer les mécanismes d'adsorption des ions de plomb sur les apatites [113, 152, 164-174]. Sur la base des résultats expérimentaux, le mécanisme de fixation a été décrit comme l'adsorption des ions de plomb sur la surface de l'apatite, suivi par une substitution cationique avec le calcium ( $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Pb}$ ) [152, 166, 175-183] (partiellement ou totalement [77]), selon la réaction chimique suivante [15, 184] :



Parallèlement à ce mécanisme, plusieurs auteurs [185] ont évoqué le phénomène d'adsorption selon deux processus : la dissolution suivie de la précipitation d'un phosphate de plomb (phosphato-métalliques) tel que la pyromorphite  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{OH}$  hydroxypyromorphite,  $\text{X} = \text{Cl}$  chloropyromorphite ou  $\text{X} = \text{F}$  fluoropyromorphite [79]) [15, 113, 137, 140, 155, 161, 162, 168, 170, 171, 186-192], qui peut être décrit par les deux réactions suivantes [15, 77, 78]:



Parfois ces deux mécanismes (substitution et dissolution-précipitation) sont difficiles à dissocier puisqu'ils peuvent avoir lieu en même temps et que le produit final est similaire (apatite dont le calcium est plus ou moins substitué par le plomb). Lorsque la totalité du calcium est remplacé par le plomb, on parle alors de pyromorphite [79].

Un autre mécanisme composé de deux étapes a été proposé par Sandrine et coll. [193]. La première étape, sur la base des modèles cinétiques. Le processus de fixation des métaux lourds par les solides étudiés a été expliqué par un mécanisme très rapide correspondant à la complexation des ions plomb sur la surface à l'aide des sites  $\equiv\text{POH}$  de l'apatite, induisant la diminution du pH [2, 7] selon la réaction:



La seconde étape est caractérisée par la dissolution du calcium suivie par la précipitation d'une apatite de formule  $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  [77].

Les différentes formes des pyromorphytes qui précipitent à la fin des réactions sont plus stables que l'hydroxyapatite. En outre, l'évolution du précipité de phosphate de plomb vers la forme la plus stable  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  dépend du temps de contact entre le calcium de l'hydroxyapatite et les ions plomb [194].

Donc on peut dire que le mécanisme de fixation des ions de plomb sur les apatites est lié à la cinétique d'adsorption [137, 157, 191, 192, 195, 196]. L'étude cinétique de la rétention des ions métalliques sur les apatites est conditionnée par plusieurs paramètres à savoir le pH, la température, la concentration initiale du métal, le temps de contact, les rapports molaires Pb/Ca, le rapport solide/liquide et la surface spécifique de l'adsorbant. Ces paramètres sont déterminants du phénomène d'adsorption des ions de plomb sur l'hydroxyapatite [15, 113, 137, 155, 157, 161, 162, 186, 188-195, 197, 198]. La littérature [152, 186, 195, 199] indique que la présence d'autres métaux diminue la capacité de fixation des ions de plomb par le phosphate. Ce phénomène peut être expliqué par une compétition entre les métaux pour les échanges cationique [199] et/ou par une modification de la solubilité de l'apatite [152, 186, 195], et/ou par la précipitation de phosphate métallique en surface [186].

Les hypothèses proposées sur les mécanismes de fixation des ions de plomb sont nombreuses mais ne permettent pas de dégager aucun mécanisme satisfaisant. Ainsi, la complexation à la surface, la copréciptation et la diffusion dans le solide sont suggérées [15].

## V Conclusion

Dans cette section, nous avons donné une généralité sur les phosphates de calcium et plus spécialement l'hydroxyapatite phosphocalcique. Le phosphate de calcium sous forme d'apatite est le phosphate utilisé majoritairement pour le traitement des eaux [7]. La littérature a montré que l'hydroxyapatite est un adsorbant efficace pour les métaux lourds.

# Références bibliographiques

- [1] Saouli. H épouse KEMACHE, Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, Mémoire de magister, Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [2] Mohan. D., Pittman Jr, C. U., Steele, P. H. 2006. Single, Binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin-a biosorbent, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 297, 489-504.
- [3] Viala. A., 1998. Eléments de toxicologie, *Edition Tec & Doc Lavoisier et édition médicales internationales*.
- [4] Mohan. D., Singh K.P., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research*, Vol. 36, 2304–2318.
- [5] Naseem. R & Tahir .S.S., 2001. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, Vol. 33(11), 3982–3986.
- [6] Reddad. Z., Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P., 2002. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 2067–2073.
- [7] Emilie. B., 2004. Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicaté, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille.
- [8] Adriano. D.C., 1986. Trace elements in the environment. *Springer-Verlag*, New York Berlin Heidelberg.
- [9] Fergusson. J. E., 1980. Heavy metals pollution by traffic in Choustchurch, New Zealand: Lead and cadmium content of dust, soil, and plants, *New Zeland journal of science*, Vol 23, 2830.
- [10] Andrés. Y., Faur\_Brasquet. C., Gérente. C., & Le Cloirec. P., 2007. Elinimation des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. *Techniques de l'ingénieur (W 8000)*, Vol 1-14.
- [11] Boulkrah. H., 2008. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 Skikda.
- [12] Ménana. H., 2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, Thèse doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [13] Di Benedetto. M., 1997. Les métaux lourds, Axe " Génie des Procédés", *centre SPIN*, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- [14] Thi. M. D. H., 2009. Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ver de terre/microflores tellurique. Thèse de doctorat, Université Pris Est.

- [15] EL Asri. S., 2009. Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal.
- [16] Garret. R. R., 2000. Natural sources of metals to the environment. *Human and ecological risk assessment*, Vol. 6, 945-963.
- [17] Frédéric. G., 2006. Cinétiques de transfert de polluants métalliques du sol à l'escargot, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté.
- [18] Ferhat. M., 2012. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [19] Laffont. L., Fractionnement des isotopes stable de mercure bolivienne et dans les cheveux de populations humaines exposées. Thèse de doctorat, 2009. Université de Toulouse.
- [20] Begum. A., HariKrishna. S., Khan. I., 2009. Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *International Journal of Chemical Technology Research*, Vol. 1, 245-249.
- [21] Mandiki. R., 2003. Etude des communautés ichtyologiques dans différent types de mares et étangs de Belgique et influence des contaminations en xénobiotiques, Mémoire.
- [22] Blumer. W., & Reich. T., 1980. Leaded gasoline - a cause of cancer. *Environmental International*, Vol. 3, 465 - 71.
- [23] Nomiya. K., 1973. Toxicity of cadmium mechanism and diagnosis. *Proceeding of the international conference Health*, Vol. 15-23.
- [24] Purves. D., 1977. Trace element contamination of the environment. Amsterdam; Oxford; New York: *Elsevier Scientific Publishing Company*, Vol. 170-82.
- [25] Bertouille. S., 1978. Absorption et localisation du cadmium chez le soja. Mémoire de licenciés, Université catholique de Louvain.
- [26] Othmer. K., 1995. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, New York, *Wiley Interscience Publ*, Vol. 15, 69-157.
- [27] Jocelyn. R, 2008. Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés: Etudes des Propriétés Physico-chimiques, Thèse de docteur, Ecole doctorale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [28] Keck. G., & Vernus.,E., 2000. Déchets et risques pour la santé. *Techniques de l'ingénieur (G2450)*, Vol. 1-17.
- [29] Nriagu. J. O., & Pacyna J. M., 1988. Quantitative assessment of worlwuide contamination of air, water and soils by trace element. *Nature*, Vol. 333.

- [30] Emmanuel. J., La production et le traitement des eaux destinées à l'alimentation et à la préparation de denrées alimentaires, Agence de l'eau Seine-Normandie, *Direction des bocages normands I*, rue de la pompe 14200 Hérouville-Saint-Clair.
- [31] Stratégie de gestion des risques pour le plomb, 2013, Santé Canada.
- [32] Arditti., 2004. Tableau de bord régional sante-environnement, Fiche III - ORS paca, *Centre anti-poison de Marseille*.
- [33] Douard. P., & Lebental. B., 2013. Plomb et qualité de l'eau potable (Analyse et évaluation de l'efficacité des actions engagées pour respecter la future limite de qualité de 10µg/l de plomb dans l'eau du robinet et propositions d'actions), *Conseil général de l'environnement et du développement durable* N° : 008435-0.1.
- [34] Baltpurvins. K.A., Burns. R.C., & Lawrance. G.A., 1996. Heavy metals in wastewater: modeling the hydroxide precipitation of copper (II) from wastewater using lime as the precipitation, *Waste Management*, Vol. 16 (8), 717-725.
- [35] Vanroy. S., Vanbroekhoven. K., Dejonghe. W., & Diels. L., 2006. Immobilization of heavy metals in the saturated zone by sorption and in situ bioprécipitation processes, *Hydrometallurgy*, Vol. 83 (1-4), 195-203.
- [36] Jiang. R.S., Lin. S.H., & Wang. T.Y., 2003. Removal of metal ions from the complexed solutions in fixed bed using a strong acid ion exchange resin, *Chemosphere*, Vol. 53 (10), 1221-1228.
- [37] Gotzelmann. W., 1976. Recyclig mit Hilfe von Ionenaustauscher, *Wasser, Luft and Betrieb*, Vol. 20, 473.
- [38] Kauczor. H. W., 1978. Reinigung von metallhaltgen abwassern durch Ionenaustausch, *Métallurgie*, Vol. 32, 339.
- [39] Loureiro. J. M., Costa. C. A., & Rodrigues. A. E., 1988. Recovry of copoer, zinc and lead from liquid streams by chelating ion exchange resins. *Chemical Engineering Science*, Vol. 43 (5), 1115-1123.
- [40] Romera. E., Gonzalez. F., Ballester. A., Blazquez. M.L., & Munoz. J.A., 2006. Biosorption with algae : A statistical & review. *Critical Reviews in Biotechnology*, Vol. 26 (4), 223-235.
- [41] Ben Fraés. N., Taha. S., et Dorange. G., 2005. Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, *Desalination*, Vol.185, 245-253.
- [42] Meunier. N., Drogui. P., Montane. C., Hausler. R., Mercier. G., & Blais. J.F., 2006. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137 (1), 581-590.

- [43] Belkhouche. N. E., Didi. M.A., & Villemin. D., 2005. Separation of nickel and copper by solvent extraction using Di-2 ethylhexylphosphoric acide-based synergistic mixture, *Solvent Extraction Ion Exchange*, Vol. 23 (5), 677-693.
- [44] Zamboulis. D., Pataroudi. S.I., Zouboulis. A.I., & Matis. K.A., 2004. The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, *Desalination*, Vol. 162, 159-168.
- [45] Nelson. A., Wang. W., Demopoulos. G.P., & Houlachi. G., 2000. The removal of cobalt from zinc electrolyte by cementation: a critical review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 20, 325-356.
- [46] Ku. Y., & Chen. C. H., 1992. Removal of chelated copper from wastewaters by iron cementation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 31(4), 1111-1115.
- [47] Bradl. H. B., 2005. Heavy metals in the environment, *Interface science and technology*, Vol. 6. Elsevier.
- [48] Wang. Y. H., Lin. S.H., & Juang. R.S., 2003. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 102 (2-3), 291-302.
- [49] Lecomte. P., 1998. Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines. 1<sup>ère</sup> édition, *Teci & doc*, Paris.
- [50] Hicham E. B., 2006. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N.), Thèse de doctorat, Université Abdelmalek Essaadi.
- [51] Blais. J.F., Dufresne. S., & Mercier. G., 1999. State of the art of the technological development from metal removal from industrial effluents, *Journal Water Science*, Vol. 12 (4), 689-713.
- [52] Kurniawan . T.A., Chan. G.Y.S., Lo. W.H., & Babel. S., 2006. Comparison of low-cost adsorbent for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, Vol. 366 (2-3), 409-426.
- [53] Federal remediation technologies roundtable (FRTR). Site Web: <http://www.frtr.gov>. Consulté le 1 décembre 2005.
- [54] Levasseur. B., Blais. J.F., & Mercier. G., 2005. Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environmental Technology*, Vol. 26 (4), 421-431.
- [55] Mirbagheri. S.A., & Hosseini. S.N., 2004. Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse, *Desalination*, Vol.171, 85-93.

- [56] Kurniawan. T.A., Chan. G.Y., Lo. W.H., & Babel. S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 118, 83-98.
- [57] Emna. E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg.
- [58] Kast. W. & Otten. W., 1987. The breakthrough in fixed bed adsorbers: method of calculation and effects of process parameters, *International Journal of Chemical Engineering*, Vol. 29 (2), 197.
- [59] Ettlili. N., 2008. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Industries Chimiques.
- [60] Reungoat. J., 2007. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [61] BARKA. N., 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> Supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr.
- [62] Poirier. E., 2006. Etude du stockage de l'hydrogène sur des nanostructures de carbone microporeuses, Thèse de doctorat, Université du Québec.
- [63] ORTEGA. D. R., 2009. Etude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: application au traitement des biogaz, Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- [64] SLASLI .M. A., 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel.
- [65] MEKHALIF. F., 2009. Réutilisation des eaux résiduaires Industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, Mémoire de Magister, Université du 20 Août 1955 SKIKDA.
- [66] RUTHVEN. D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes, *John Wiley & Sons*, Inc New-York.
- [67] Robert. L., Opérations Unitaires–Adsorption, *Techniques de l'Ingénieur – Opération Unitaires*, J 2, 730.
- [68] Wingenfelder. U., Hansen. C., Furrer . G. & Schulin. R., 2005. Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, 4606-4613.
- [69] Weber. W.J., Vanvliet. B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 1.

- [70] Lettat. K., 2008. Adsorption multi-composant dans les zéolites: Caractérisation par méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.
- [71] Inglezakis. V., & Grigoropoulou. H., 2004. Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B112, 37-43.
- [72] Gupta. V. K., Ali. I., 2002. Adsorption for water Treatment: Low-Cost Alternatives to Carbon. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Arthur Hubbard. New York,
- [73] Boyd. S.A., Sheng. G., Teppen. B. J., Johnston. C. T., 2001. Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays, *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, 4227-4234.
- [74] Agdi. K., Bouaid., A. Esteban. M., Hernando. P. F., Azmani. A., Camara. C., 2000. Removal of atrazine and four organophosphorus Pesticides from environmental waters by diatomaceous earth remediation method, *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 5, 420-423.
- [75] Sudhakar. Y., Dikshit. A. K., 1999. Adsorbent selection for endosulfan removal from water environment, *Journal of Environmental Science and Health*, Vol. 34, 97-118.
- [76] Destainville. A., 2005. Etude du phosphate tricalcique. Application à l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium. Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [77] EL Hammari. L., 2007. Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : structure et processus d'adsorption, Thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal.
- [78] Verwilghen. C., 2006. Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III.
- [79] Coutand. M., 2007. Etude technologique et environnementale des résidus d'incinération de farines animales valorisés dans la matrice cimentaire, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [80] Montel. G., 1980. Mineral Crystallog. *Bull. Soc. Fr.* Vol. 94, 300.
- [81] Damia. C., 2005. Élaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite à haute et basse température pour applications biomédicales, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [82] Narasaraaju. T. S. B., & Phebe. D. E., 1996. Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite, *Journal of Materials Science*, Vol. 31, 1-21.

- [83] Elliott. J. C., 1994. Structure and chemistry of the apatites and other orthophosphates, *Studies in inorganic chemistry* 18, *Elsevier*, Amsterdam-London-New York-Tokyo.
- [84] Nounah. A., 1992. Les apatites calcocadmées: introduction, localisation et extraction du cadmium, Thèse de doctorat, INP de Toulouse.
- [85] Le phosphate, 1997. Les matières premières minérales : *Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie*, Vol. 122.
- [86] Benmoussa. A., Delaurent. C., Lacout. J. L., 1996. Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, Vol. 731, 153-160.
- [87] Hudson. R.B., & Dolan. M.J., 1982. Chapter phosphoric acid and phosphates, *Encyclopedia of Chemical technology*, Vol. 17, 426-472.
- [88] Kanaza. T., 1982. Inorganic Phosphate Materials, *Elsevier*, Vol. 52, 1-129, 199-219, 265-281.
- [89] Naray-Szabo. S., 1930. The structure of apatite ( $\text{CaF}_2\text{-Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ ), *Zeitschrift für Kristallographie*. Vol.75, 387-398.
- [90] Mehmel. M., 1931. Differences in the crystal structure and chemical formula of apatite, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 15, 223-241.
- [91] Mehmel. M., 1930. Über die struktur des apatits, *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol, 75, 323.
- [92] Bonel. G., 1972. Contribution à l'étude de la carbonatation des apatites, *Annali di Chimica*, Vol.7, 65-88.
- [93] Young. R. A., 1975. Some aspects of cristal structural modeling of biological apatites, in physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique, *Centre national de la recherche scientifique Paris*, Vol, 24-40.
- [94] Grisafe. D.A., Hummel. F. A., 1970. Pentavalent ion substitutions in the apatite structure, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 2, 167.
- [95] Mathew. L., Schroeder. L. W., Dickins. B., Brown. W. E., 1974. *Acta Crystallographica*, Vol. 10, 232.
- [96] Kislovskij. L. O., Knubovets. R. C., Zap. Vses, 1970. *Mineral. obsh.* Vol. 99 607.
- [97] Montel. G., 1971. Minéra. Cristallogr, *Bull. Soc. Fr*, Vol. 94, 300.
- [98] Duc. M., 2002. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide : Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes, Thèse de doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures de Paris.

- [99] Trombe, J. C., 1972. Contribution a l'étude de la decomposition et de la reactivite de certaines apatites hydroxylees carbonatees ou fluorees alcalino terreuses, These d'Etat, Universite Paul Sabatier Toulouse.
- [100] Marchat. D., 2005. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique – étude cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [101] Jolivet. J.P., 1994. De la solution *f* l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes, Paris, *InterEditions / CNRS Editions*, 385.
- [102] Sposito. G., 1989. The chemistry of soils, Oxford New York, *Oxford University Press*, 269.
- [103] Cases. J. M., Jacquier. P., Smani. S. M., Poirier. J. E., & Bottero. J. Y., 1989. Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité. *Revue de l'Industrie Minérale*. Enero-Febrero, p.112-133.
- [104] Raynaud. S., Champion. E., Bernache-Assollant. D., & Thomas. P., 2002. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio - I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders, *Biomaterials* , Vol. 23, 1065–1072.
- [105] Wu. L., Forsling. W., & Schindler. P. W., 1991. Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 147, 178-185.
- [106] Smith. A. N., Posner. A. M., & Quirk. J. P., 1974. Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 48, 442-449.
- [107] Kukura. M., Bell. L. C., Posner. A. M., & Quirk. J. P., 1972. Radioisotope determination of the surface concentrations of calcium and phosphorous on hydroxyapatite in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 76, 900-904.
- [108] El Hammari. L., Laghzizil. A., Barboux. P., Saoiabi. A., & Lahlil. K., 2004. Crystallinity and fluorine substitution effects on the proton conductivity of porous hydroxyapatites, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, 134–138.
- [109] Suziki. T., Ishigaki. K., 1985. Removal of Toxic Pb<sup>2+</sup> ions by synthetique hydroxyapatites, *Chemical Engineering Communications*, Vol. 34, 143-151.
- [110] Jeanjen. J., McGrellis. S., Rouchaud. J. C., Federoff. M., Rondeau. A., Perocheau. S., Dubis. A., 1996. A crystallographic study of the sorption of cadmium on calcium hydroxyapatites: incidence of cationic vacancies, *Journal of Solid State Chemistry*, 126, 195-201.
- [111] El Hammari. L., Laghzizil. A., Saoiabi. A., Barboux. P., Meyer. M., Brandès. S., Guilard. R., 2006. Some factors infecting the removal of lead from aqueous solution by porous calcium hydroxyapatite: Relationships between structural and adsorption properties, *Adsorption Science & Technology*, Vol. 24, 506-516.

- [112] Moriguchi. T., Yano. K., Nakagawa. S., Kaji. F., 2003. Elucidation of adsorption mechanism of bone-staining agent Alizarin Red S on hydroxyapatite by FT-IR microspectroscopy, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 260, 19-25.
- [113] Raicevic. S., Kaludjerovic-Radoicic. T., & Zouboulis. A. I., 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 117 (1), 41-53.
- [114] Bensaoud. A., Azzouzi. M. El., Mechrafi. E., Bouhaouss. A., Dahchour. A., Mansour. M., 1999. Removal of imazapyr from water using synthetic apatites, *Fresenius Environmental Bulletin*, Vol. 8, 486.
- [115] Laghzizil. A., Mekkaoui. M., Barboux. P., Ferhat. M., 2001. Sorption of tribenuron-methyl onto apatite minerals, *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol. 81, 9-15.
- [116] Bensaoud. A., 2000. Thèse, Université Mohammed V-Agdal, Rabat.
- [117] Kawasaki.T., Kobayashi. W., Ikeda. K., Takahashi. S., Monma. H., 1986. High-performance liquid chromatography using spherical aggregates of hydroxyapatite microcrystals as adsorbent, *Eur. J. Biochem*, Vol. 157, 291-295.
- [118] Achchar. M., Lamonier. C., Ezzamarty. A., Lakhdar. M., Leglise. J., Payen. E., 2009. New apatite based supports prepared by industrial phosphoric acid for HDS Catalyst synthesis, *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 12, 677-686.
- [119] Raynaud. S., Champion. E., & Bernache-Assolant. D., 2002. Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio. Calcination and sintering, *Biomaterials*, Vol. 23, 1073–1080,
- [120] Fábíán. R., Kotsis. I., Zimány. P., & Halmos. P., 1998. Preparation and chemical characterization of high purity fluorapatite, *Talanta*, Vol. 46, 1273–1277,
- [121] Landi. E., Tampieri. A., Celotti. G., Vichi. L., & Sandri. M., 2004. Influence of synthesis and sintering parameters on the characteristics of carbonate apatite, *Biomaterials*, Vol. 25, 1763–1770.
- [122] Nriagu. J. O., Moore. P.B., 1984. Phosphate minerals, *Springer Verlag Berlin Heidelberg*.
- [123] Takahashi. T., Tanase. S., Yamamoto. O., 1978. Electrical conductivity of some hydroxyapatite, *Electrochimica Acta*, Vol. 23, 369-373.
- [124] Trombe. J. C., Montel. G., 1975. Sur les conditions de préparation d'une nouvelle apatite contenant des ions sulfures, *Academy of Sciences*, Vol. 280, p. 567-70.
- [125] Mayer. I., Semadja. A., Weiss. V., 1980. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 34, 223.
- [126] Lang. J., 1981. *Bulletin de la Société Scientifique de Bretagne*, Vol. 53, 95.

- [127] Gonzalez-Diaz. P. F., Santos. M., 1978. Infrared spectra of strontium, lead and barium apatites, *Spectrochimica Acta A*, Vol. 34, 241-246.
- [128] Mathew. M., Mayer. I., Dickens. B., Schroeder. L. W., 1979. Substitution in barium-fluoride apatite: the crystal structures of  $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)\text{F}_2$ ,  $\text{Ba}_6\text{La}_2\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  and  $\text{Ba}_4\text{Nd}_3(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , *Journal of Solid State Chemistry*. Vol. 28, 79-95.
- [129] Mikou. M., 1990. Thèse d'Etat, Université Mohammed V Rabat.
- [130] Benmoussa. H., Mikou. M., Lacout. J. L., 1999. Synthesis and physicochemical study of new rare-earth-containing vanadocalcic oxyapatites, *Materials research bulletin*, Vol. 34 (9), 1429-1434.
- [131] Lacout. J. C., 1983. Thèse d'état, Université de Paul – Sabatier, Toulouse.
- [132] Bayer. L., Carpena. J., Lacout. J. L., 1997. *Solid State Ionics*, Vol. 95, 121.
- [133] Kreidler. E.R., Hummel. F.A., 1970. The Crystal Chemistry of Apatite: Structure: Fields of Fluor- and Chlorapatite, *American Mineralogist*, Vol. 55, 171.
- [134] Lacout. J. L., 1983. Contribution à l'étude de l'extraction par vapoméallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse de doctorat, INP Toulouse.
- [135] Sona. S., D'Souza. S. F., 2005. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, Vol. 32, 199 – 202.
- [136] Cao. X., Wahbi. A., Ma. L., Li. B., Yang. Y., 2009. Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, 555-564.
- [137] Xu. Y., Schwartz. F.W., 1994. Sorption of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  on hydroxyapatite surfaces, *Environmental Science & Technology*, Vol. 28 (8), 1472-1480.
- [138] Jeanjean. J., Vincent. U., Fedoroff. M., 1994. Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 108, 68-72.
- [139] Middelburg. J. J., Comans. R. N. J., 1991. Sorption of cadmium on hydroxyapatites, *Chemical Geology*, Vol. 90, 45-53.
- [140] Chen. X., Wright. J. V., Conca. J. L., Peurrung. L. M., 1997. Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite, *Water Air Soil Pollution*, Vol. 98, 57-78.
- [141] Legeros. R. Z., Taheri. M. H., Quirolgico. G. B., Legeros. J. P., 1980. Formation and stability of apatite: effects of some cationic substituents, In: Proceedings, *2nd International Congress on Phosphorus Compounds Boston (MA)*, Vol. 89-103.
- [142] Panda. A. Sahu. B. 1991. Preparation and lattice constant measurement of (Ca + Cd + Pb) hydroxylapatites, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 10, 638-639.

- [143] Panda. A., Sahu. B., Patel. P. N., Mishra. B., 1991. Calcium-lead-copper and calcium-lead-cadmium hydroxylapatite solid solutions: preparation, infrared and lattice constant measurements. *Transition Metal Chemistry*, Vol. 16, 476-477.
- [144] Audubert. F., Carpena. J., Lacout. J. L., Tetard. F., 1997. Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a  $Pb_3(VO_4)_2$  matrix, *Solid State Ionics*, Vol. 95, 113-119.
- [145] Lafon. J. P., 2004. Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [146] Maes. M., 1995. Le prix des déchets, Pierre Johanet et ses fils éditeurs.
- [147] Abanades. S., 2001. Comportement des métaux lourds dans les procédés d'incinération de déchets ménagers. Thèses. Université de Perpignan.
- [148] Arrêté du 20 septembre, relatif aux installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux et aux installations incinérant des déchets d'activités de soins à risques infectieux. Arrêté, *Ministère de l'écologie et du développement durable* (2002).
- [149] Biccocchi S., 1998. Les polluants et les techniques d'épuration des fumées- Cas des unités de destruction thermique des déchets- Etat de l'art, Lavoisier Tec et Doc.
- [150] Doute. C., Delfau. J.L., Vovelle. C., 1999. Mécanismes de formation des dioxines et des furanes dans les incinérateurs de déchets ménagers, *Ed ADEME Journées techniques de l'ADEME CD-ROM*, Vol. 1-12.
- [151] Bard. D., 1999. Effet sanitaires des dioxines et composés voisins, *Ed. ADEME Journées techniques de l'ADEME CD-ROM*, Vol 1-8.
- [152] Takeuchi. Y., Aria. H., 1990. Removal of coexisting  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from water by addition of hydroxyapatite powder, *Journal of chemical engineering of Japan*, Vol. 23 (1), 75-80.
- [153] Suzuki, T., T. Hatsushika., Miyake. M., 1982. Synthetic Hydroxyapatite as inorganic cations exchangers, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I*, Vol. 78, 3605-3611.
- [154] Suzuki. T., Hayakawa. Y., 1977. First International Congress on Phosphorus Compounds October 17–21, Rabat, Vol. 381.
- [155] Chen. X., Wright. J.V., Conca. J.L., Peurrung. L.M., 1997. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31 (3), 624-631.
- [156] Prasad. M., Saxena. S., Amritphale. S.S., Chandra. N., 2001. Detoxification of aqueous zinc using fluorapatite – Bearing lean grade rock phosphate, *Environmental technology*, Vol. 22(4), 367-371.

- [157] Suzuki. T., Hatsushika. T., Hayakawa. Y., 1981. Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Vol. 1 (77), 1059-1062.
- [158] Merry. J., 2000. Preparation and characterization of carbonate hydroxyapatite, Thèse de doctorat, Queen Mary and Westfield College.
- [159] Stipp S.L.S, Hochella, M.F. Jr., Parks, G.A., and Leckie, J.O. 1992. Cd<sup>2+</sup> uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, AES and LEED), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 56, 1941-1954.
- [160] Leyva. A.G., Marrero. J., Smichowski. P., Cicérone. D., 2001. Sorption of antimony onto hydroxyapatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 35(18), 3669-3675.
- [161] Mavropoulos. E., Rossi. A.M., Costa. A.M., Pèrez. C.A.C., Moreira. J.C., Saldanha. M., 2002. Studied on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36 (7), 1625-1629.
- [162] Ma. Q.Y., Traina. S.J., Logan. T.J., 1993. In situ lead immobilization by apatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, 1803-1810.
- [163] Ma. Q.Y., Traina. S.J., Logan. T.J., Ryan. J. A., 1994. Effects of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on Pb<sup>2+</sup> immobilization by hydroxyapatite, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, 408-418.
- [164] V. Laperche, S. J. Traina, 1998. Adsorption of metals by Geomedia Variables, Mechanisms, and Model Applications Chapter 11 - Immobilization of Pb by Hydroxylapatite, Vol. 255-276.
- [165] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake, 1982. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers Part 2, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. Vol. 178, 3605-3611.
- [166] Arnich. N., Lanthers. M. C, Laurensot. F., Podor. R., Montiel. A., Burnel. D., 2003. In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite, *Environmental Pollution*, Vol. 124, 139-149.
- [167] Ma. L. Q., 1996. Factors influencing the effectiveness and stability of aqueous lead immobilization by hydroxyapatite. *Journal of Environmental Quality*. Vol. 25, 1420-1429.
- [168] Ma. Q. Y., Logan. T. J., Traina. S. J., Ryan. J. A., 1994. Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite, *Environmental Science and Technology*, Vol. 28, 1218-1228.
- [169] Xu. Y., Schwartz. F. W., 1994. Lead immobilization by hydroxyapatite surfaces, *Journal of Contaminant Hydrology* Vol. 15, 187-206.

- [170] Laperche. V., Logan. J.T., Gaddham. P., Logan. T., 1996. Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 30 (11), 3321-3326.
- [171] Laperche. V., Logan. J.T., Gaddham. P., Traina. S.J., 1997. Effect of apatite amendments on Plant Uptake of Lead from contaminated Soil, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31 (10), 2745-2753.
- [172] Zhang. P., Ryan. J. A., Bryndzia. L. T., 1997. Pyromorphite formation from goethite adsorbed lead, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, 2673-2678.
- [173] Lower. S. K., Maurice. P.A., Traina. S.J., Carlson. E. H., 1998. Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies, *American Mineralogist*, Vol 83, 127.
- [174] Okada. F., Yamanaka. J., Yuizumi. M., Sakane. H., Hatsushika. T., Suzuki. T., *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.* 7 (2000) 435.
- [175] Suzuki. T., Ishigaki. K., Miyake. M., 1984. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part III. Exchange characteristics of lead ions (Pb<sup>2+</sup>), *Journal of The Chemical Society Faraday Transactions*, Vol. 80, 3157-3165.
- [176] Suzuki. T., Hatsushika. T., Miyake. M., 1982. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers: Part 2, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. 1 (78) 3605-3611.
- [177] Suzuki. Y., Takeuchi. Y.J., 1994. Uptake of a few divalent heavy metal ionic species by a fixed bed of hydroxyapatite particles, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 27, 571-576.
- [178] Miyake. M., Ishigaki. K., Suzuki. T., 1986. Structure refinements of Pb<sup>2+</sup> ion-exchanged apatite by X-ray powder pattern-fitting. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 61, 230-235.
- [179] Takeuchi. Y., Suzuki. T., Aria. H., 1988. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite, *Journal of chemical Engineering Japan*, Vol. 21 (1), 98-100.
- [180] Shashkova. I.L., Rat'ko. A.I., Kitikova. N.V., 1999. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 160, 207-215.
- [181] Sugiyama. S., Ichii. T., Hayashi. H., Tomida. T., 2002. Lead immobilization by non-apatite-type calcium phosphates in aqueous solutions, *Inorganic chemistry Communications*, Vol. 5, 156-158.
- [182] Sugiyama. S., Fukuda. N., Matsumoto. H., Hayashi. H., Shigemoto. N., Hiraga. Y., & Moffa. J.B., 1999. Interdependence of anion and cation exchanges in calcium hydroxyapatite: Pb<sup>2+</sup> and Cl<sup>-</sup>, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 220, 324-328.

- [183] Arnich. N., 2002. Immobilisation in vitro du plomb par l'apatite. Influence sur la biodisponibilité de ce métal chez le rat, Thèse en UFR Sciences, Université de Metz.
- [184] Takeuchi. Y., Suzuki. T., Arai. H., 1998. A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy metal ions by hydroxyapatites, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 21 (1), 98-100.
- [185] Xinde. C., Ma. L. Q., Rhue D. R., Appel. C. S., 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environmental Pollution*, Vol. 131, 435-444.
- [186] Ma. Q.Y., Loggan. T.J., Traina. S.J., 1995. Lead immobilisation from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks, *Journal of Environmental Quality*, Vol. 29, 1118-1126.
- [187] Ruby. M.V., Davis. A., & Nicholson. A., 1994. In Situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead, *Environmental Science & Technology*, Vol. 28, 646-654.
- [188] Zhang P. Ryan J.A., 1999. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33 (4) 618-624.
- [189] Zhang P. Ryan J.A., 1999. Transformation of Pb (II) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33 (4) 625-630.
- [190] Zhang. P., Ryan. J.A., Yang. J., 1998. In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 32 (18) 2763-2768.
- [191] Mavropoulos. E., Rocha. N. C. C., Moreira. J. C., Rossi A. M., Soares G.A., 2004. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite, *Materials Characterization*, Vol. 53, 71-78.
- [192] Valsami-Jones. E., Radgnarsdottir. K.V., Putnis. A., Bosbach. D., Kemp. A.J., Cressey. G., 1998. The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7, *Chemical Geology*, Vol. 151, 215-233.
- [193] Bailliez. S., Nzihou. A., Bernache-Assolant. D., Champion. E., Sharrock. P., 2007. Removal of aqueous lead ion by hydroxyapatite: equilibria and kinetic processes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A 139, 443-446.
- [194] Mayer. I., Wahnou. S., Cohen. S., 1979. Preparation of hydroxyapatites via the MSO<sub>4</sub> sulphates (M = Ca, Sr, Pb and Eu), *Materials Research Bulletin*. Vol. 14, 1479-1483.
- [195] Cao. X., Ma. L.Q., Rhue. D.R., Appel. C.S., 2004. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environmental Pollution*, Vol. 131, 435-444.
- [196] Bailliez. S., Nzihou. A., Bernache-Assolant. D., Champion. E., Sharrock. P., 2007. Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatite: equilibria and kinetic processes, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A 139, 443-446.

- [197] Lusvardi. G., Menabue. L., Saladini. M., 1997. Factors influencing the removal of Pb(II) ion by means of hydroxyapatite, *Annali di chimica*, Vol. 87, 337.
- [198] Wright. J., Conca. J.L., Rice. K-R., & Murphy. B., 2004. Pims using apatite II<sup>TM</sup>: How it works to remediate soil and water, Reprinted from Sustainable Range Management, New Orleans, [www.battelle.org/bookstore](http://www.battelle.org/bookstore), ISBN 1-57477-144-2, B4-05.
- [199] Smiciklas. I., Onjia. A., Raicevic. S., Janackovic. D., & Mitric. M., 2008. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, 876–884.

# Partie II

## Expérimentale

# Chapitre III

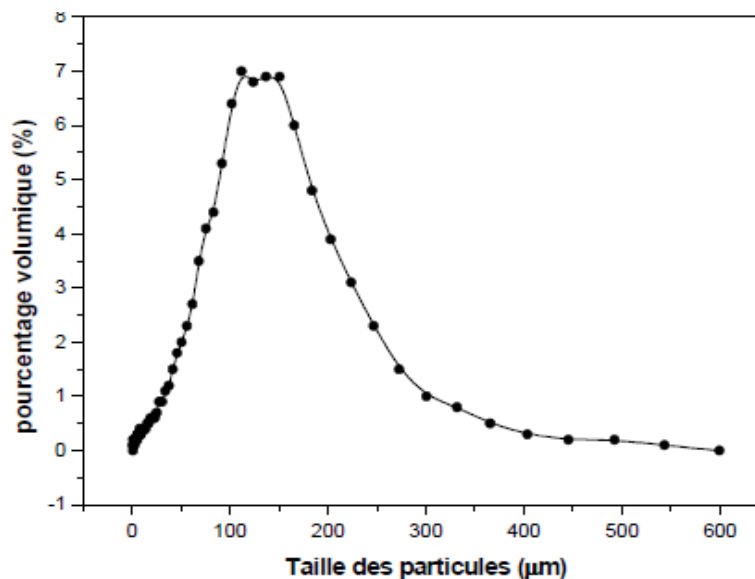
## Préparation et caractérisation de solide utilisé

## I Introduction

L'échantillon de phosphate naturel utilisé dans cette étude est fourni par l'Entreprise (FERPHOS) Algérie. Il provient du gisement de Djebel Onk, de l'Est Algérien. Le matériau est lavé par l'eau bidistillée plusieurs fois jusqu'à pH constant. Le filtrat est séché dans une étuve à température 105-110 °C pendant 24 heures, puis l'échantillon est broyé à l'aide d'un mortier agate pour obtenir une bonne homogénéité et tamisé. Différentes techniques physico-chimiques appropriées ont été utilisées pour la caractérisation de matériau préparé.

## II Détermination de la distribution granulométrique

L'analyse granulométrique est basée sur la séparation des particules de solides ou de poudre selon leurs tailles. Les dimensions des particules d'un matériau peuvent influencer la spéciation des polluants qui le compose (réactivité, surface spécifique...etc.). Lorsque les tailles de grains le permettaient, les mesures étaient faites auparavant par des méthodes de tamisage. Cependant, ces méthodes de mesures étaient longues à mettre en œuvre. L'apparition du laser a permis de mettre en œuvre une nouvelle méthode de mesure de la granulométrie. Celle-ci est basée sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant à travers d'une poudre mise en suspension. Cette mesure est très rapide, très fiable et totalement automatisée. La courbe de distribution de taille est mesurée grâce à un granulomètre laser (MASTER SIZER Malvern) et est présentée dans la figure II.1.



**Figure II.1** Distribution granulométrique du phosphate naturel

Nous pouvons observer un pic majoritaire regroupant les phases phosphatées dont le diamètre est compris entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

### III Analyse chimique

L'analyse chimique, permet de déterminer la nature et les quantités d'espèces dans l'échantillon solide. Cette analyse est nécessaire pour connaître le type d'apatite. La composition chimique de PN a été déterminée par voie humide. Les résultats de l'analyse chimique de matériau étudié sont regroupés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1:** Composition chimique de PN en masse.

Élément	Massique (%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,04
CaO	49,89
MgO	1,15
CO <sub>2</sub>	7,18
SiO <sub>2</sub>	2,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39
SO <sub>3</sub>	3,22
K <sub>2</sub> O	0,15
Na <sub>2</sub> O	1,21
F	3,68
Cl	0,04
Matière organique	0,26
Humidité	0,76

D'après les résultats de tableau II.1 nous constatons que les rapports molaires de CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et F/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sont plus proches de la composition du minéral dominant (apatite) dans les roches, respectivement les rapports moyens de 1,44 et 0,10 [1]. Ce qui indique que notre échantillon de PN appartient à la famille apatite et de type fluorapatite de formule Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> [2].

### IV Analyse thermique

Le comportement thermique de matériau analysé a été étudié pour objet d'enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température.

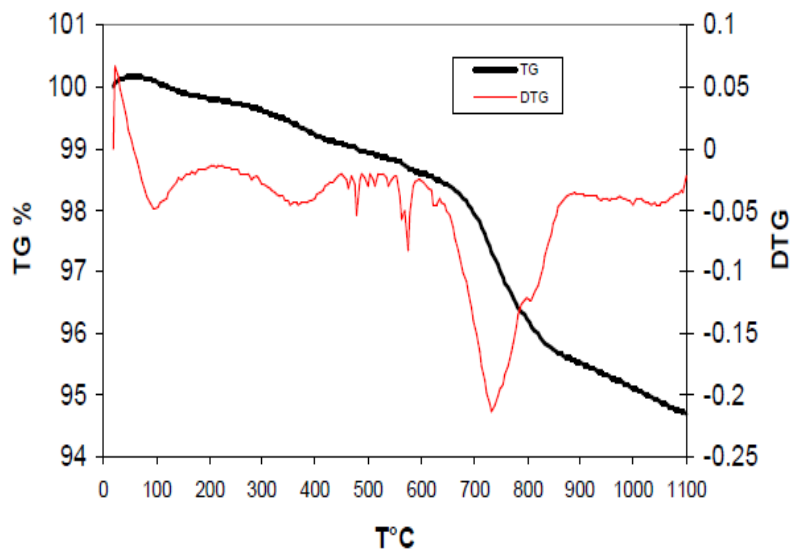
L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la perte de masse et par la suite la décomposition de la matière organique de l'échantillon et les compositions du matériau pendant la calcination.

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte (il s'agit d'une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et le creuset de référence), tous les deux soumis aux mêmes conditions d'échauffement. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type STA 409 C de marque NETZSCH équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1700 °C. Ses deux cannes d'analyse permettent d'obtenir simultanément les signaux ATG-ATD ou les signaux ATG-DSC (Differential Scanning Calorimetry). Cet appareil est également équipé d'une pompe à vide permettant de travailler en atmosphère neutre très propre.

Les analyses ont été réalisées dans une gamme de température allant de l'ambiante jusqu'à 1100 °C avec une vitesse de montée en température de 5 °C.mn<sup>-1</sup>.

Nous avons suivi l'évolution thermique de PN par l'analyse ATG-ATD. Elles consistent à placer dans une thermobalance une certaine quantité de poudre et de mesurer simultanément la variation de poids de l'échantillon (suivi de la déshydratation et des transformations de phases avec la température) ainsi que les gains ou pertes de chaleur en fonction de la température de l'échantillon.



**Figure II.2:** Courbe d'analyse thermique (ATG et ATD) de phosphate naturel

D'après cette courbe, on constate une perte de masse continue entre la température ambiante et 1100 °C. Cette perte de masse se fait en trois étapes en fonction de la température. La première étape, montre la présence d'un effet endothermique à une température presque égale

à 100 °C est qui donne une perte de poids de 0,25 % correspond à la désorption physique de l'eau [3]. Tandis que la seconde étape présente un pic exothermique qui consiste à la décomposition de la matière organique (carbonates résiduels) à température entre 150 et 400 °C est qui donne une perte de poids de 0,75 %, par contre la dernière étape présente un effet endothermique d'une perte de masse principale de 3,38 % attribuée à la décomposition des carbonates dans un intervalle variée entre 650 et 1000 °C. Ces carbonates sont détectés par spectroscopie infrarouge vers 870 et 1450  $\text{cm}^{-1}$ .

Cette perte de poids produite par l'augmentation de la température est attribuée à la désorption de l'eau de surface et/ou de structure formée à cause de la présence des groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ce qui est donné par les réactions ci-dessous [2,4,5,6]:



## V Analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Cette technique de caractérisation peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels de surface. Elle consiste à mesurer la quantité de lumière absorbée par un matériau dans le domaine spectral infrarouge de nombre d'ondes 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , lors d'une interaction entre la radiation électromagnétique et la matière.

Le spectre infrarouge de l'échantillon (PN), a été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre 8400S SHIMADZU. Nous préparons le mélange de poudre à analyser en broyant finement quelques milligrammes de l'échantillon en présence de poudre de KBr sec, dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite comprimé dans une presse hydraulique, sous une pression de 5 à  $8 \cdot 10^4$  Pa. Les pastilles sont stockées avant l'analyse dans un dessiccateur car elles sont fortement hygroscopiques. Le spectre de la pastille translucide ainsi obtenue est caractéristique de l'échantillon, puisque le KBr est transparent dans l'infrarouge.

Le spectre de FTIR de l'échantillon PN est représenté sur la figure II.3. Nous retrouvons des différentes bandes d'absorption, ce qui indique la présence de différents de groupes fonctionnels sur la surface de PN.

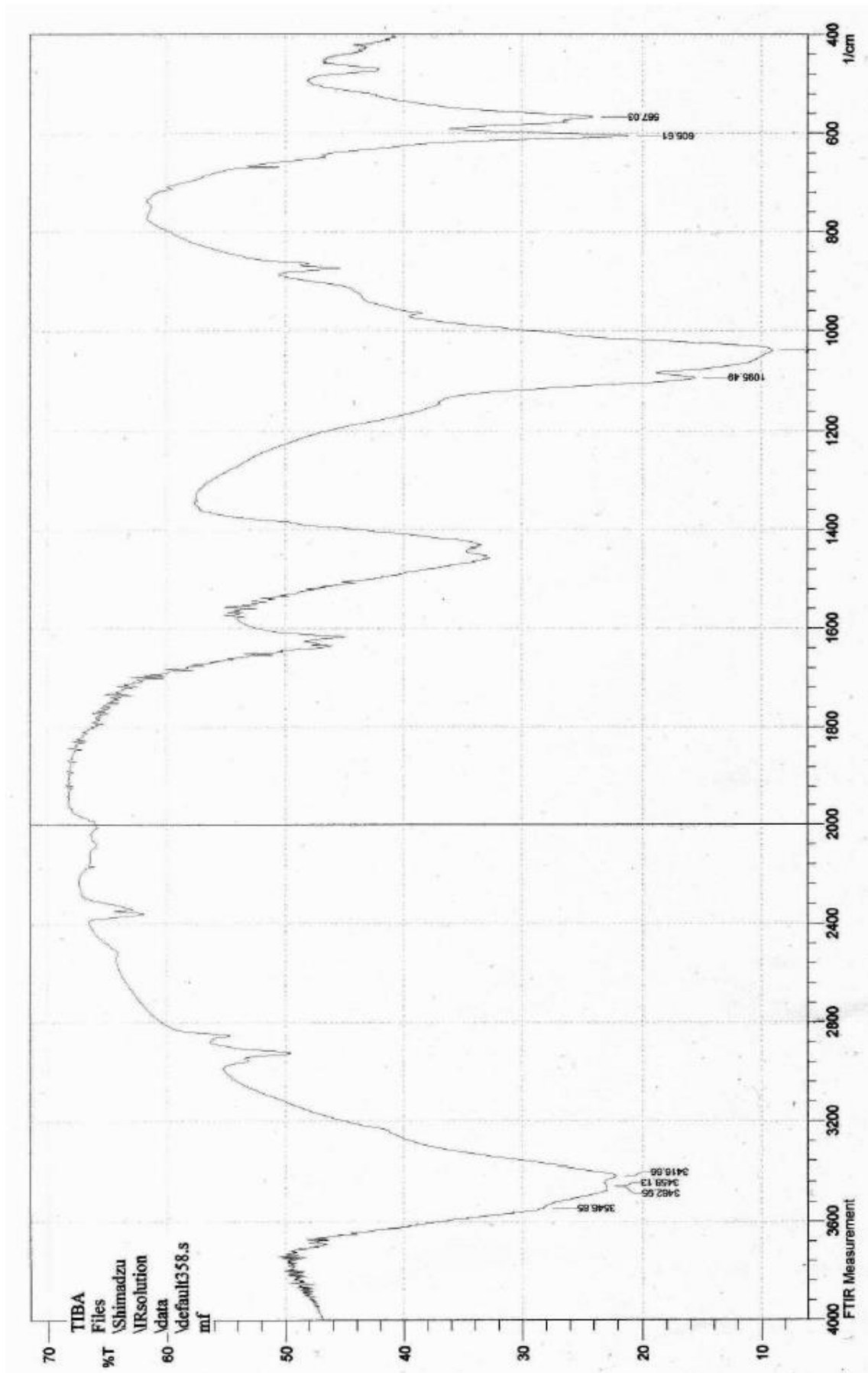


Figure II.3: Spectre FTIR de phosphate naturel.

La bande intense située à  $1040\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  correspondant au domaine des bandes de vibration de valence antisymétrique de la liaison P-O [7-11]. Le doublet observé vers  $567$  et  $605\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que le pic situé à  $470\text{ cm}^{-1}$  sont attribués au mode de vibration de déformation de la liaison P-O [7,11-13]. Le pic situé à  $1095\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de groupements  $\text{HPO}_4^{2-}$  [11, 12]. Les doublets relativement peu intenses localisés vers  $870$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature indiquant la présence des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  [7, 11, 12, 14, 15]. La bande moyenne intense située vers  $1630\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au groupement  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{CO}_2$ . Le pic faible situé à  $3540\text{ cm}^{-1}$  indique que la présence des groupements hydroxydes de groupe  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [16]. Une large bande d'absorption située vers  $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  indique la présence des molécules d'eau et/ou groupements hydroxyles [7, 12, 14, 15, 16].

## VI Diffraction des rayons X (DRX)

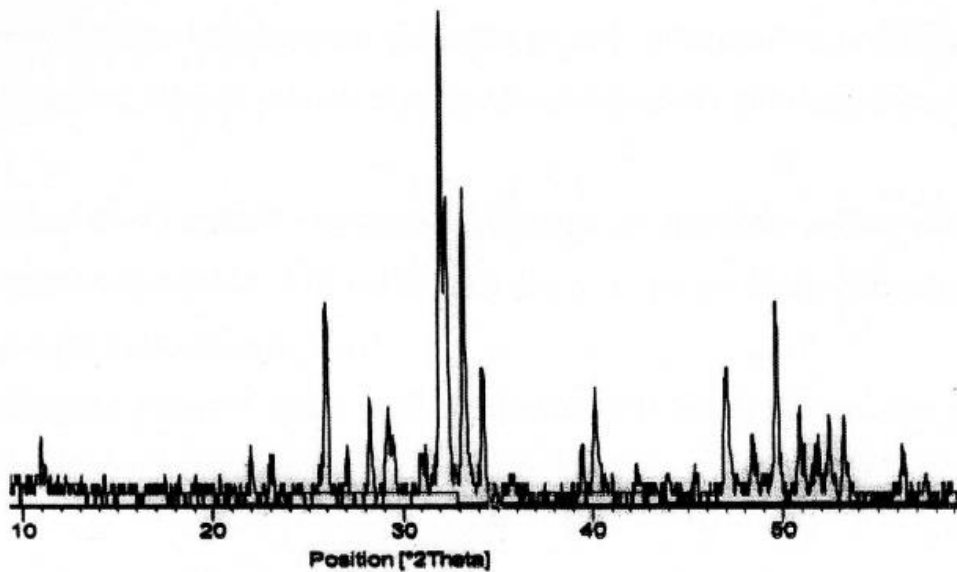
Les rayons X sont découverts par Rontgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux dans le but de mettre en évidence les atomes constituant les molécules et ainsi confirmer la justesse du nombre d'Avogadro. En 1912 le physicien Laüe détermina grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X [17]. Il devient donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début de siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés. Par définition la diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...etc.). Le principe consiste à irradier un échantillon par un faisceau monochromatique de rayons X de sorte que les différentes phases cristallines diffractent à différents angles de rotation. La mesure de ces angles de diffraction liée au vecteur d'onde diffractée ( $K$ ) par une famille de plans réticulaires. Les familles de plans de diffraction sont indexées selon les indices de Miller ( $h.k.l$ ). La distance inter-réticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction par la relation de Bragg :

$$2d_{h.k.l} \cdot \sin \theta = K \cdot \lambda \quad (\text{II.1})$$

Au cours de la mesure, la longueur d'onde est maintenue constante, si bien que faire varier l'angle de diffraction permet de mesurer les distances inter-réticulaires. Les conditions imposées lors de la diffraction sont en relation avec la nature des matériaux. Grâce à cette

technique nous obtenons différentes informations sur l'identification et la pureté des différents minéraux cristallisés.

L'analyse de diffractogramme des rayons X a été réalisée à l'aide d'un goniomètre Philips type 'XPERT PRO' équipé d'un monochromateur utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre à  $\lambda = 1,54056$  Å. La source et l'échantillon sont gardés immobiles, tandis que le détecteur se déplace par rotation autour de l'échantillon. L'angle parcouru par le détecteur correspond à  $2\theta$ . L'ensemble des diffractogrammes sera donc présenté en fonction de l'angle  $2\theta$ .



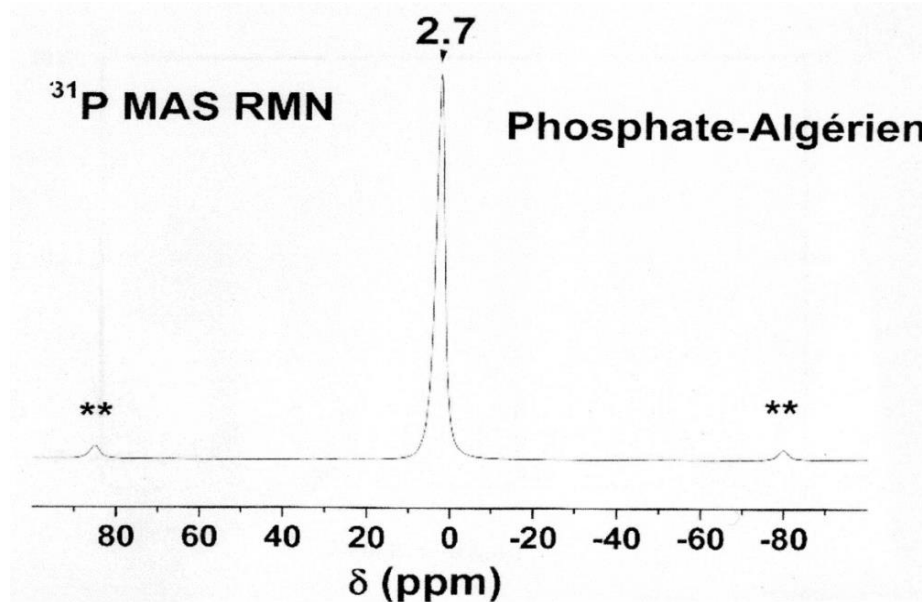
**Figure II.4:** Diffractogramme du DRX de phosphate naturel

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) montre que le principal minéral est effectivement de l'apatite (Fig II.4). Toutes les raies de la fluoroapatite correspondent à celle du PN et coïncident avec la fiche JCPDS (JCPDS dossier n° 15-876 (FA), le Centre international pour les données de diffraction). La présence de raies supplémentaires est due à la présence d'autres minéraux tels que les minéraux siliceux (quartz), de la calcite et de la dolomite.

## VII Spectroscopie RMN $^{31}\text{P}$

Afin d'obtenir des informations intéressantes sur la confirmation de la nature de la liaison de phosphore, nous avons procédé à son étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  (Magic Angle Spinning). Cette technique nous permet d'identifier le nombre de sites cristallographiques des phosphores (organique ou

inorganique) présents dans le matériau. Le spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker. L'appareille est référence a l'aide de solution aqueuse standard qui fournit le phosphore tétraédrique.



**Figure II.5:** Spectre de résonance magnétique nucléaire RMN-MAS du  $^{31}\text{P}$  de PN

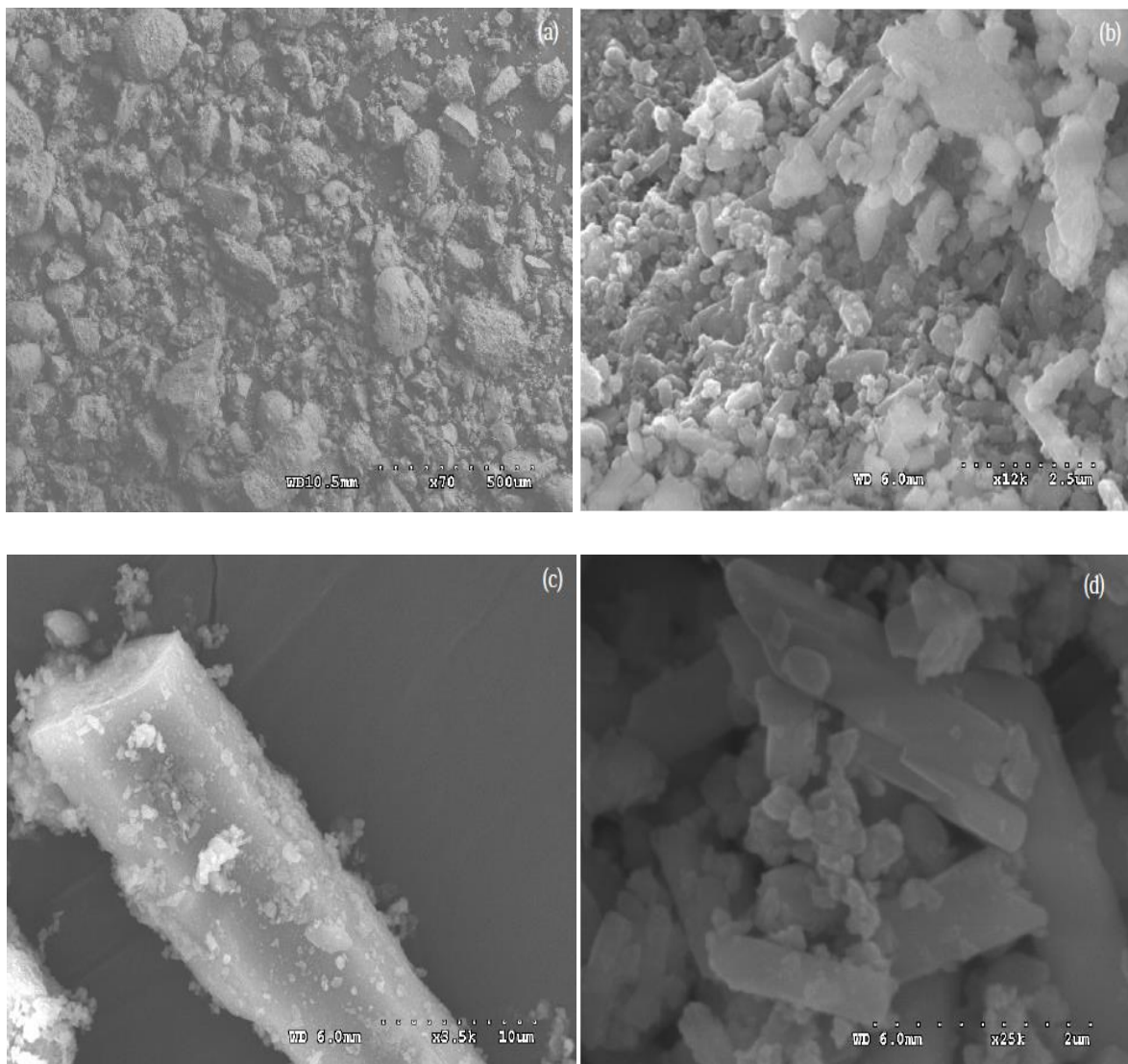
La figure II.5 donne le spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  à l'état solide de l'apatite. Sur ce spectre, nous n'avons observé qu'un seul signal intense et fin situé à de 2,7 ppm du phosphore qui existe en coordination tétraédrique similaire à celui de la référence et qui sont en très forte quantité. Les deux raies très faibles intensités situées presque à 80 et -80 ppm sont attribuées au phosphore en coordination hexagonale et ils sont en très faible quantité. Le spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  nous révèle qu'il existe une forme majoritaire de phosphore qui correspond aux formes fluorapatites carbonatée et l'hydroxapatite [18].

### VIII Analyse par le microscope électronique à balayage

La caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux (nature physique de la surface de solide) par observation directe des diagrammes (images, morphologiques et topographiques), et de déduire la rugosité de la surface. La microscopie électronique à balayage est une technique qui basée sur l'interaction entre électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. La méthode consiste à balayer la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'électrons très fin qui interagit de différentes façons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger ou rayons X). Ces

différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon [19] avec la surface du matériau analysé et de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Une quantité de poudre analysée, est recouverte d'une fine couche de carbone ou d'or. Cela s'appelle la métallisation pour éviter le phénomène de charge de surface dû au faisceau d'électrons. L'ensemble est placé dans une MEB de type HITACHI S2600 N pour obtenir les différents observations de la morphologie de matériau étudié.



**Figure II.6:** Morphologie de phosphate naturel à différents agrandissements

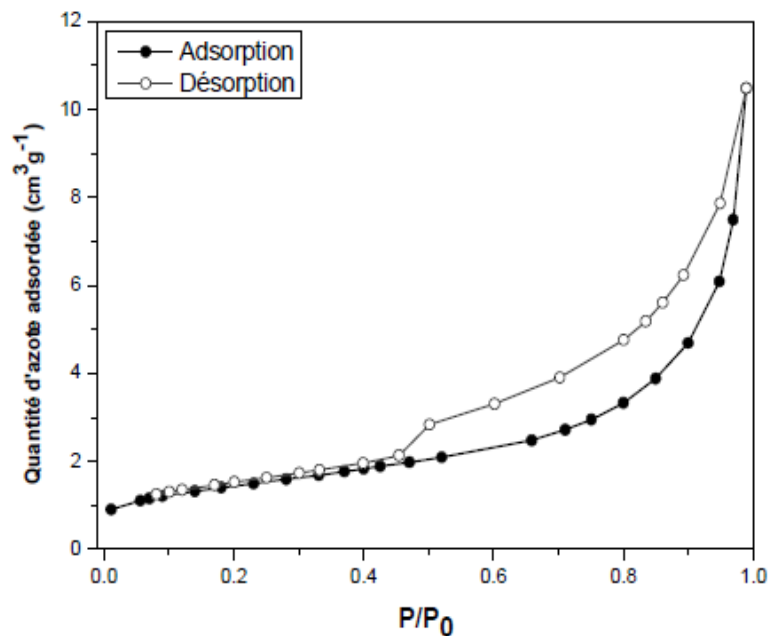
Les photographies obtenues à différents agrandissements sont présentées sur la figure II.6. L'image (a) montre que les particules du phosphate naturel sont d'une forme particulière, par contre on remarque que pour un agrandissement plus important, image (b), la poudre est bien

agglomérée, résultant de la juxtaposition de cristallites de petite taille de l'ordre de quelques microns, image (d). Ces cristallites ont la forme de bâtonnets et de section hexagonale, image (c), caractéristiques des apatites. On remarque aussi que la surface de l'apatite présente un aspect relativement lisse.

### IX Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre important dans la caractérisation d'un matériau quelque soit le domaine d'application et en particulier lors du processus d'adsorption. La surface spécifique détermine la capacité d'un matériau à adsorber une espèce à partir d'une phase (liquide ou gaz). La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. La mesure de cette surface est basée sur l'adsorption-désorption d'un gaz à basse température (Argon, Azote, Crypton,... etc.).

L'isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  sur la surface de PN (Fig II.7) est mesurée à la température de l'azote liquide (77 K) à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2020.



**Figure II.7:** Isotherme d'adsorption-désorption d'azote à 77 K sur PN

L'isotherme obtenue est définie par une augmentation très successive sur la surface disponible du solide de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre relative pour des valeurs de  $P/P_0$  inférieures à 0,45. Cette zone nous renseigne sur la surface spécifique de l'apatite. Pour des pressions relativement élevées ( $0,45 < P/P_0 < 0,9$ ), l'isotherme est caractérisées par un palier de saturation, qui est une particularité des adsorbants mésoporeux

qui amène à une condensation capillaire. L'hystérèse peut donc être analysée quantitativement afin d'obtenir une distribution des tailles des pores. Pour des pressions élevées ( $0,9 < P/P_0 < 1$ ) l'adsorption se poursuit sur les molécules déjà adsorbées.

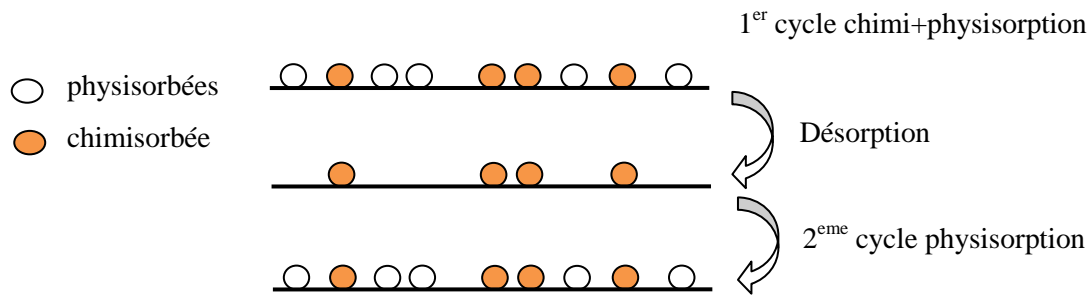
La surface spécifique de PN a été mesurée selon la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T) [20] en utilisant des données d'adsorption dans la gamme de la pression relative ( $P/P_0$ ) allant de 0,05 à 0,20, et ainsi obtenue de  $5,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### **X Détermination du caractère acido-basique de l'apatite**

La connaissance des propriétés acides et basiques des solides divisés fait l'objet d'une attention considérable ces dernières années. L'évaluation de la force des sites acides et basiques exposés à la surface du solide ainsi que leur distribution, est nécessaire pour la compréhension, des propriétés catalytiques des solides. La conversion et la sélectivité de réaction ne sont pas influencées uniquement par la nature des sites actifs mais aussi par leur nombre et leur force. Parmi les facteurs déjà étudiés et qui peuvent influencer les caractères acide et basique des solides de manière significative, on peut citer l'électronégativité du cation qui détermine le pourcentage du caractère ionique de la liaison cation-oxygène, la charge et de rayon ce cation, le degré de cristallinité, et la texture du matériau.

L'activité et la sélectivité d'un matériau dépendent du nombre de sites acides ou basiques et de leurs activités spécifiques. Cette activité est reliée aux nombres des sites intervenant dans les réactions. La détermination du caractère acido-basique des sites actifs présents à la surface va avoir un intérêt dans la détermination de leurs propriétés d'adsorption. Les molécules sondes acides vont s'adsorber sur des sites basiques tandis que les molécules sondes basiques s'adsorbent sur les sites acides. Le concept d'acido-basité des sites de surface passe par la définition des acides et des bases selon les théories de Lewis et de Brønsted.

Le principe de la méthode s'appuie sur la distinction entre physiochimisorption. La détermination du nombre de sites acides ou basiques se fera grâce au choix de la molécule sonde utilisée. Après une phase de dégazage, un premier cycle d'adsorption est effectué où les molécules sondes vont s'adsorber par physio et chimisorption. La seconde phase de dégazage va permettre de désorber les molécules sondes physisorbées. Le second cycle va donc permettre de voir la quantité de gaz adsorbé par physiochimisorption et donc par différence avec le premier cycle, on obtiendra la quantité chimisorbée. La figure ci-dessous illustre ce principe.

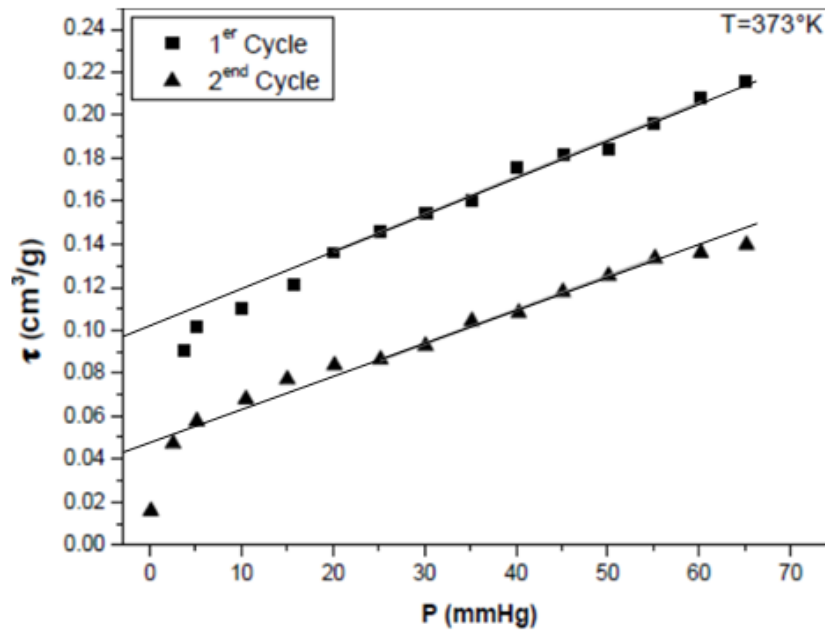


**Schéma II.8:** Principe d'adsorption à deux cycles

Afin d'évaluer le nombre de sites acides et basiques de nos échantillon, nous avons utilisé l'adsorption à deux cycles d'une molécule sonde (ammoniac et ou dioxyde de carbone) en phase gazeuse [21, 22], à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les quantités de  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  adsorbées sont mesurées régulièrement à différentes pressions. L'échantillon ( $\approx 800$  mg) a été dégazé à 373 K sous vide pendant 4 heures avant les mesures d'adsorption. Des doses successives  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  ont été envoyées sur l'échantillon jusqu'à une pression d'équilibre final d'environ 70 mmHg. La pression d'équilibre et la quantité de  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  adsorbée ont été mesurées après chaque étape d'adsorption. A la fin du premier cycle d'adsorption, l'échantillon est dégazé sous vide à 373 K pendant 30 min et un deuxième cycle d'adsorption est ensuite réalisé à la même température. Les figures II.9 et II.10 montrent respectivement les isothermes d'adsorption à deux cycles du  $\text{NH}_3$  et  $\text{CO}_2$ .



**Figure II.9:** Isotherme d'adsorption à deux cycles du  $\text{NH}_3$  sur le PN



**Figure II.10:** Isotherme d'adsorption à deux cycles du CO<sub>2</sub> sur le PN

La quantité totale du gaz adsorbé augmente rapidement avec l'augmentation de la pression partielle dans la région des basses pressions. Ceci indique la présence des sites de surface très actifs qui présentent une forte interaction avec les molécules d'ammoniac/dioxyde de carbone. Pour les valeurs élevées de pression l'adsorption diminue et l'isotherme devient quasi-linéaire. Cette linéarité peut être attribuée à la physisorption sur d'autres sites de surface. Une partie d'adsorption linéaire peut être également distinguée dans le second cycle. Les pentes des deux segments linéaires sont presque identiques, ce qui signifie que l'adsorption des molécules d'ammoniac/dioxyde de carbone est semblable. Les deux lignes droites sont extrapolées à pression nulle et la différence entre les quantités adsorbées à zéro pression permet de déterminer l'adsorption irréversible de NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> sur la surface du phosphate naturel et ainsi permet de calculer le nombre total de sites acides/basiques sur cet échantillon. Les résultats relatifs aux densités des sites acides/basiques sont rassemblés dans le tableau II.2.

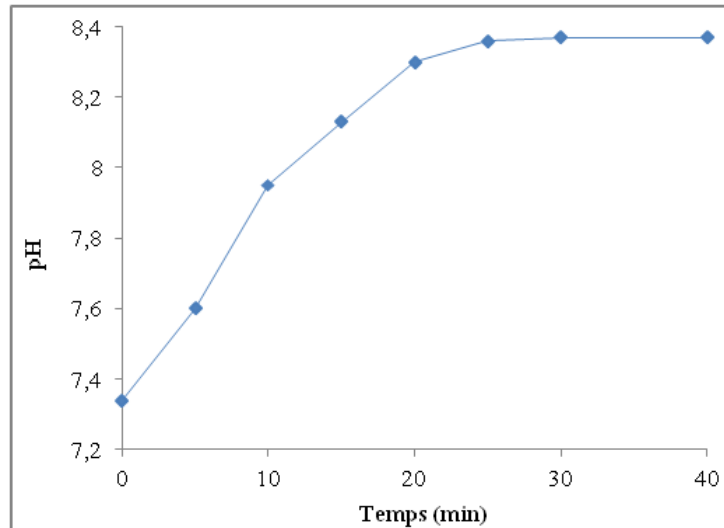
**Tableau II.2:** Valeurs des nombres des sites acides/basiques

Gaz	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Nombre de sites/nm <sup>2</sup>	2	0,29

Le nombre de sites acides est important par rapport aux sites basiques. Ces sites acides sont assimilés à des sites acides de Brönsted.

### XI Mesure pH de la suspension du phosphate naturel

On place une masse de 0,05 g de phosphate naturel dans un bécher et on ajoute 50 mL d'eau distillée puis on agite la suspension et ensuite on contrôle le pH de surnageant en fonction de temps à T égale 27,2 °C (Fig II.11).



**Figure II.11.** pH de la suspension de phosphate naturel

D'après la figure II.11 nous avons remarqué que le pH de la suspension est augmenté avec le temps de contact vers un intervalle basique, le pH de la suspension est de l'ordre de 8,37, ceci explique que le phosphate naturel présente des espèces basiques en particulier les ions carbonates et hydroxydes [23]

### XII Comparaison des phosphates naturels Algérien avec ceux provenant d'autres pays

On utilise les rapports molaires de  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$  pour comparer les phosphates naturels de différents gisements. D'après le tableau II.3 on constate une différence significative entre notre phosphate naturel et les autres, à l'exception de PN Tunisien qui se trouve dans la même région.

**Tableau II.3:** Comparaison des phosphates naturels provenant des différents gisements.

Phosphate naturel	Rapports molaires		Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Références
	CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
Rapport théorique	1,44	0,10	-	[1]
Algérie	1,72	0,13	5,20	Ce travail
Turquie	9,27	0,06	-	[12]
Tunisie	1,71	0,10	13,5	[14]
Inde	2,61	0,08	-	[24]
Maroc	-	-	14,9	[25]

### XIII Conclusion

Les différentes techniques d'analyses utilisées, au cours de cette étude, ont permis de caractériser le phosphate naturel du gisement de Djebel Onk (Est Algérien). Ce minerai est une fluorapatite carbonatée.

Le spectre de FTIR montre un grand nombre de pics d'absorption, ce qui indique la présence de différents types de groupes fonctionnels dans l'échantillon de phosphate naturel. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) montre que le principal minéral est effectivement de l'apatite. Les photographies MEB montrent que ces cristallites ont la forme de bâtonnets et de section hexagonale. Le caractère acido-basique de l'apatite montre que la densité de sites acides est importante par rapport aux sites basiques. Le pH de la suspension de phosphate naturel est de l'ordre basique.

## Chapitre IV

Etude de l'adsorption des ions de plomb  
sur le phosphate naturel en milieu  
aqueux

## I Introduction

La pollution des eaux usées par des métaux lourds constitue un problème environnemental majeur. La recherche des matériaux solides capables de fixer ces polluants s'avère alors nécessaire [26]. Pour cela, nous avons choisi le phosphate naturel comme support d'élimination des ions de plomb présents dans des solutions aqueuses.

Comme signalé avant, l'immobilisation des ions métalliques à partir des solutions aqueuses peut avoir lieu par divers mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou formation d'hydrate sur la surface [27, 28]. Après une confirmation de l'efficacité et de l'affinité des supports utilisés pour ces métaux considérés, une approche est proposée en vue d'une part de comprendre et identifier le mécanisme de rétention de ces espèces métalliques en prenant comme exemple l'élimination des ions de plomb sur le phosphate naturel à partir des solutions aqueuses.

## II Protocole opératoire

**II.1 Effet de masse:** Dans une série de tubes en Pyrex, on place différentes masses de PN ( $0,5-5 \text{ g.L}^{-1}$ ) en ajoutant un volume de 20 mL de solution aqueuse de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de concentration  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le pH des différentes suspensions a été maintenu dans un intervalle variant entre 5 et 6.

**II.2 Effet de pH:** Une masse de PN de 0,8 g est mise en suspension dans un volume 200 mL de solution des ions de Pb (II) à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Cinq valeurs de pH (3, 4, 5, 6, et 7) sont utilisées, le tout est agité pendant 60 min. Les pH des solutions sont ajustés par l'addition d'une solution  $\text{HNO}_3$  à 0,5 M.

**II.3 Effet de concentration:** L'influence de la concentration sur la cinétique d'adsorption des ions de plomb à une température constante a été réalisée selon le protocole expérimental suivant: on introduit dans un réacteur en Pyrex une masse de 2 g de PN et un volume de 500 mL de solution aqueuse des ions de Pb (II) à des concentrations de 25, 50, 75 et  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur mécanique à une vitesse de  $100 \text{ trs.min}^{-1}$  pendant 4 heures. Au cours de temps on prélève une partie aliquote constante de mélange et on détermine la concentration résiduaire des ions de plomb.

**II.4 Effet de température:** La cinétique d'adsorption des ions de Pb (II) aux différentes températures (25, 35 et 45 °C), a été réalisée selon le protocole expérimental suivant: dans un réacteur on introduit une masse de 2 g de PN et un volume de 500 mL de solution des ions de plomb à 50 mg.L<sup>-1</sup>, le pH du mélange est ajusté entre 5 et 6. La suspension est agitée à une vitesse 100 trs.min<sup>-1</sup> pendant 4 heures à l'aide d'un agitateur mécanique. Au fil du temps, on prélève un volume constant de surnageant et on dose le filtrat par un spectrophotomètre d'absorption atomique (thermoFisher SOLAAR M6).

L'efficacité d'élimination des ions de plomb est calculée par l'équation (II.2):

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (\text{II. 2})$$

La quantité adsorbée des ions de plomb est déterminée par la méthode de reste selon l'équation (II.3):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_s} \quad (\text{II. 3})$$

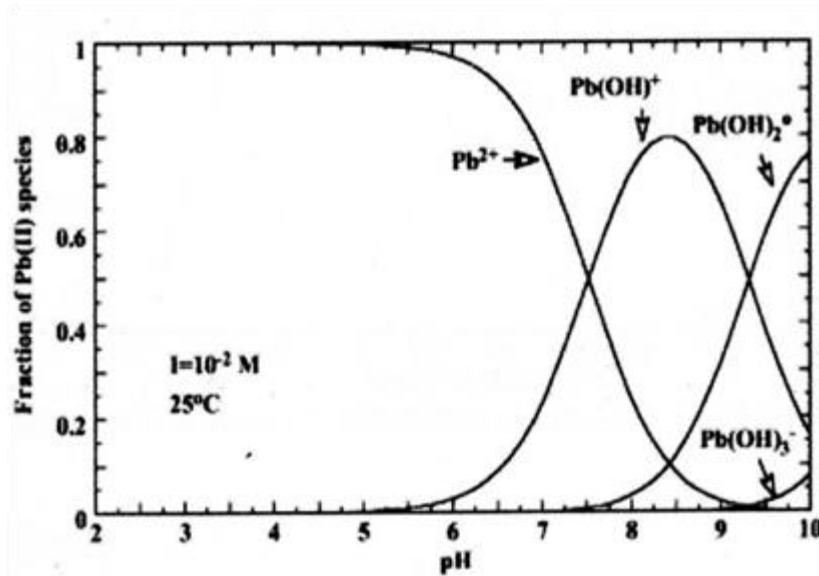
### III Discussions et résultats

#### III.1 Effet du pH

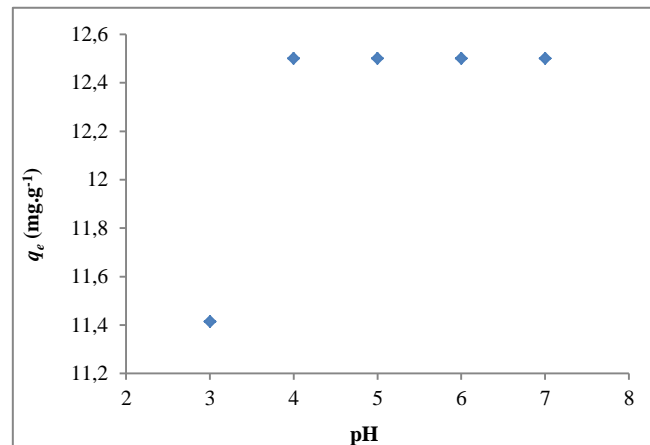
L'effet du pH sur l'élimination des ions de Pb (II) à partir de milieu aqueux est un facteur très important [25]. Ainsi, il est un des paramètres le plus critique dans le processus d'adsorption des ions métalliques à partir des solutions aqueuses [12]. Son influence sur la fixation des ions de métaux lourds affecte non seulement la charge de surface de l'adsorbant (Fig I.6), mais aussi la spéciation des métaux lourds en solution.

Les cations métalliques en solution aqueuse peuvent être convertis en différents produits d'hydrolyse insolubles en raison du changement de pH (Fig II. 12) [29, 30]. Ainsi, l'effet du pH initial sur l'immobilisation des ions de Pb (II) sur le PN est présenté par la figure II.13, qui révèle l'effet du pH sur le rendement de fixation de Pb (II). L'adsorption des ions de plomb a augmenté considérablement avec la valeur du pH (3 à 4). Les résultats peuvent être expliqués sur la base de la concurrence entre les ions de Pb (II) et H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> pour les sites d'adsorption sur le PN. Aux faibles valeurs de pH, la surface d'adsorbant serait également entourée par un excès de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> qui diminue l'interaction avec les sites de PN par des forces de répulsion [31], et la dissolution du phosphate naturel, ce qui montre une faible adsorption des ions de Pb (II).

Cependant, au-delà de pH 4, aucune augmentation n'a été observée. L'effet du pH n'a pas été étudié au-delà de pH 7 en raison de la précipitation des ions de Pb (II) sous forme d'hydroxyde. Par conséquent, nos expériences ont été réalisées dans un intervalle de pH entre 5 et 6, afin d'éviter le phénomène de dissolution et précipitation de l'hydroxyde au cours du processus d'adsorption. Des études antérieures ont également signalé que l'adsorption maximale des ions de Pb (II) a été observée à pH égal à 5 [12].



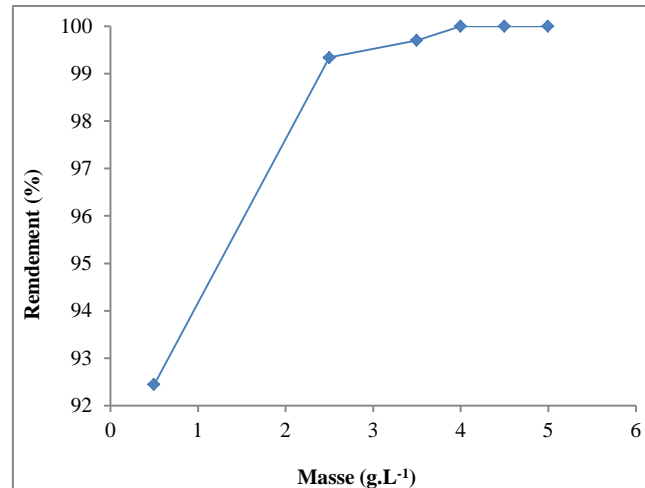
**Figure II.12:** Distribution des ions de Pb (II) comme espèces en fonction du pH



**Figure II.13:** Effet du pH sur l'adsorption des ions de Pb (II) sur le phosphate naturel

### III.2 Effet de la dose du phosphate naturel

L'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption des ions de Pb (II) à des doses différentes de PN (0,5-5 g) à une concentration de 50 mg.L<sup>-1</sup> est présenté sur la figure II.14.



**Figure II.14:** Effet de la quantité PN sur l'adsorption d'ions de Pb (II)

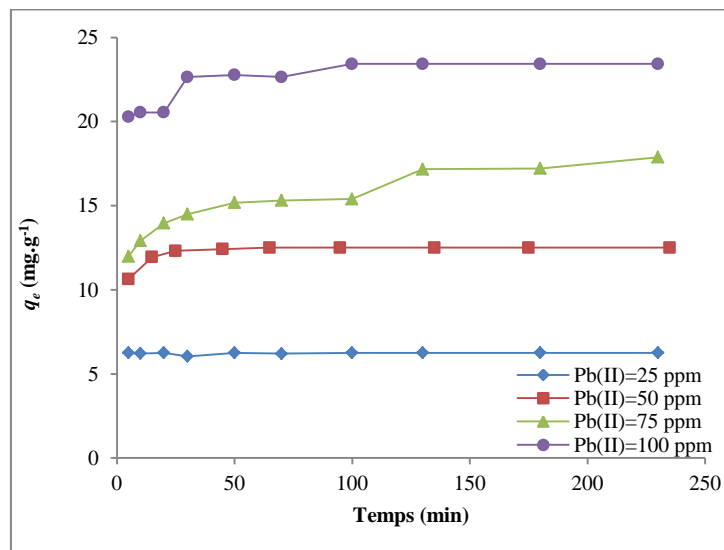
L'augmentation rapide du rendement ( $R$  %) de fixation, est dû à une grande disponibilité des sites actifs, ce qui facilite la fixation des ions métalliques dans les sites [32]. A partir d'une masse 2,5 g de PN, le taux de fixation tend à se stabiliser avec apparition d'un palier de saturation au-delà de cette masse. Au-dessus de  $4,0 \text{ g.L}^{-1}$  le taux d'immobilisation des ions de Pb (II) reste constant. La dose opératoire dans les expériences ultérieures est de  $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ .

### III.3 Effet de la concentration des ions de plomb sur la cinétique d'adsorption

Le taux d'élimination des ions métalliques est d'une grande importance pour le développement de la technologie d'adsorption [33]. Afin d'établir le temps d'équilibre pour la consommation maximale et connaître le processus de cinétique d'adsorption aux différentes concentrations initiales de  $50$  à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  des ions de Pb (II) par le PN, en opérant dans le temps de contact allant de  $5$  à  $230$  minutes.

La figure II.15 montre que l'efficacité d'adsorption des ions de Pb (II) augmente avec le temps et la concentration initiale. La vitesse initiale plus élevée de sorption peut être due à une augmentation de nombre de sites d'adsorption disponibles au stade initial de procédé d'adsorption qui se traduit par une augmentation de gradient de la concentrations entre le soluté en solution et le soluté sur la surface de l'adsorbant. Ce gradient de concentration est réduit avec prolongation du temps de contact en raison de l'accumulation d'ions de Pb (II) sur les sites d'adsorption vacants qui conduit à un taux d'adsorption invariable [31, 33-36]. Les sites de surface restant libres sont difficiles à être occupé en raison de forces de répulsion entre l'ion de Pb (II) adsorbé et de la phase liquide [37]

L'augmentation de la capacité de sorption est proportionnelle à la concentration initiale, cela est causé par des forces d'attraction fortes entre les ions de plomb et le phosphate naturel [25]. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est variable en fonction de la concentration initiale d'ion de Pb (II). La quantité des ions de Pb (II) adsorbée à faible concentration initiale ( $25\text{-}50\text{ mg.L}^{-1}$ ) est atteinte à un temps d'équilibre d'adsorption aux environ une heure. Dans le cas de concentrations plus élevées ( $75\text{-}100\text{ mg.L}^{-1}$ ), le temps nécessaire à l'équilibre était environ deux heures. Cependant, les données expérimentales étaient mesurées à quatre heures pour obtenir un équilibre total. La capacité d'adsorption à l'équilibre augmente respectivement de  $6,25$  à  $23,42\text{ mg.g}^{-1}$ , avec augmentation de la concentration initiale en ion de Pb (II) de  $25$  à  $100\text{ mg.L}^{-1}$ . Cette constatation indique que la concentration initiale des ions de Pb (II) joue un rôle important dans l'adsorption des ions de Pb (II) sur le PN [38]. Un phénomène similaire a été observé pour l'adsorption des ions plomb à partir d'une solution aqueuse sur phosphate rock (base-grade) [12].

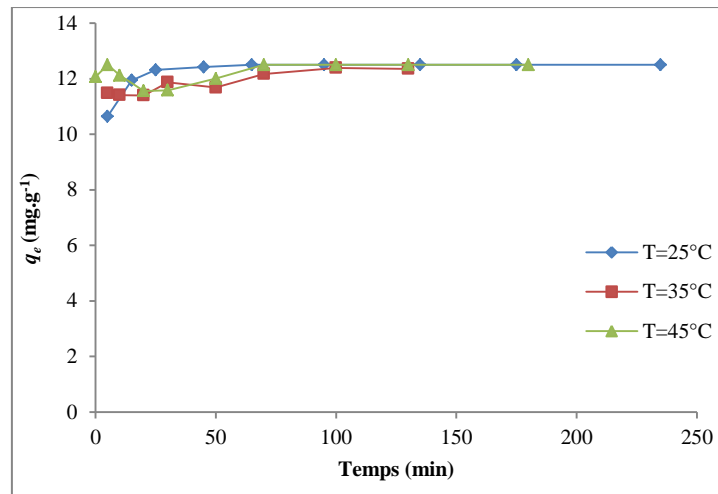


**Figure II.15 :** Effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption des ions de Pb (II) par PN

### III.4 Effet de la température sur la cinétique d'adsorption d'ions de plomb

Le mécanisme d'adsorption qu'il soit chimique ou physique est souvent un indicateur important pour décrire le type et le niveau des interactions entre adsorbat-adsorbant. Si l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, il peut être un indicatif d'une physisorption et l'inverse est généralement vrai pour une chimisorption [25]. Cependant, il y a

un certain nombre de cas contradictoires dans la littérature [39]. L'effet de la température sur l'élimination des métaux a été étudié par de nombreux chercheurs [32, 40-45].



**Figure II.16:** Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des ions de Pb (II) par PN

Nous constatons que l'élimination d'ions de Pb (II) augmente fortement cela indique qu'il y a une adsorption élevée jusqu'à une heure. Aucune augmentation notable n'a été observée au-delà de cette période (Fig II. 16). Les sites d'adsorption sur le PN sont recouverts rapidement par les ions de Pb (II) et le taux d'adsorption dépend de la vitesse à laquelle les ions métalliques ont été transférés de la phase liquide vers les sites [46]. Quelque soit la température, les sites actifs sont saturés et qu'ils ne s'adsorbèrent pas plus.

#### IV Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude relative à l'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel Algérien nous permettent de conclure que:

- Intervalle du pH vari entre 5 et 6;
- Masse optimale de phosphate naturel est de 4,0 g.L<sup>-1</sup>;
- Efficacité d'adsorption des ions de Pb (II) augmente avec le temps et la concentration initiale;
- Effet de la température sur la cinétique d'adsorption indique que les ions plomb ne peuvent plus s'adsorber indépendamment de la température.

Le pouvoir d'adsorption du phosphate nous incite à étudier le mécanisme et les interactions mis en jeu.

Chapitre V  
Modélisation des résultats d'adsorption  
des ions de plomb par le phosphate  
naturel

## **I Introduction**

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux simulations mathématiques (cinétique isotherme et thermodynamique) des résultats obtenus lors de l'adsorption des ions du plomb sur le phosphate naturel pour comprendre ce processus d'adsorption. L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives de mécanisme d'adsorption [18]. La modélisation des isothermes d'adsorption et les paramètres thermodynamiques sont couramment utilisés pour décrire la nature d'adsorption respectivement mono-multicouche et endothermique ou exothermique et spontanéité.

## **II Etude de la cinétique d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel**

La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions que se soient rapides ou lentes. Cette vitesse sert à valider ou infirmer les hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques.

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations. Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés des facteurs cinétiques par exemple: les concentrations des réactifs, la température du milieu et la présence des autres substances que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs).

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature signale qu'il existe plusieurs modèles avec leurs formes linéaires qui ont été proposés pour comprendre le mécanisme de processus et l'estimation des performances des adsorbants pour l'élimination des polluants.

Dans ce travail nous sommes intéressés à appliquer certains modèles cinétiques sur nos résultats obtenus à partir de l'étude de l'immobilisation des ions de plomb sur le phosphate naturel. Parmi ces modèles: premier ordre (PO), pseudo-premier ordre (PPO), second ordre (SO), pseudo-second ordre (PSO), Elovich, diffusion Intraparticulaire et diffusion externe de transfert de masse (diffusion de particule ou de film). Afin de choisir le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption.

## II.1 Modèle premier ordre

Les différentes formes linéaires de modèle cinétique de premier ordre sont consignées dans le tableau ci-dessus. A partir des différentes dépendances on détermine les différents paramètres.

**Tableaux II. 4:** Formes linéaires de modèle cinétique premier ordre

Type	Forme linéaire	Fonction	Référence
I	$\ln q_t = \ln q_e - k_1 t$	$\ln q_t = f(t)$	[47]
II	$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1 t$	$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = f(t)$	[12, 48, 49]
III	$\log\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = \frac{k_1}{2,303} t$	$\log\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = f(t)$	[50]
IV	$\log C_t = -\frac{K_1}{2,303} t + \log C_0$	$\log C_t = f(t)$	[51]

## II.2 Modèle pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre défini par Lagergren [52] est décrit par Chang et al et Sivaraj et al. [45,46]. La première équation de vitesse mis au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide [53]. Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée [54], où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur terre battue [55].

Le modèle de pseudo-premier ordre est généralement donné par les équations suivantes:

$$\frac{dq}{dt} = k'_1(q_e - q_t) \quad (\text{II. 4})$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k'_1 t}) \quad (\text{II. 5})$$

L'intégration des équations aux conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$  [56], peut être linéarisée à six différentes formes (Tab II. 5). Les expressions des types I et II sont la forme linéaire la plus utilisée dans le cas de modèle de pseudo-premier ordre, comme indiqué dans le tableau II. 5 était rapporté précédemment par Lagergren. Les six formes linéaires de

l'équation de pseudo-premier ordre sont utilisées pour déterminer les différents paramètres du modèle.

**Tableaux II. 5:** Formes linéaires de modèle cinétique pseudo- premier ordre

Type	Forme linéaire	Fonction	Référence
I	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k'_1 t$	$\ln(q_e - q_t) = f(t)$	[32, 33, 55, 57-61]
II	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k'_1}{2,303} t$	$\log(q_e - q_t) = f(t)$	[12, 35, 37, 48, 53,54, 62-74]
III	$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k'_1 t$	$\ln((q_e - q_t)/q_e) = f(t)$	[36, 75]
IV	$\log\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = \frac{k'_1}{2,303} t$	$\log(q_e/(q_e - q_t)) = f(t)$	[76]
V	$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k'_1 t$	$\ln(q_e/(q_e - q_t)) = f(t)$	[77]
VI	$\frac{1}{q_t} = \frac{k'_1}{q_e} \frac{1}{t} - \frac{1}{q_e}$	$1/q_t = f(1/t)$	[78, 79]

La vitesse initiale d'adsorption ( $h_1$ ) peut être calculée à partir de l'équation (II.6) [80]

$$h_1 = k'_1 q_e \quad (\text{II. 6})$$

Le temps de demi-adsorption de l'adsorbat,  $t_{1/2}$  est le temps nécessaire à l'adsorbant à fixer la moitié de l'adsorbat il serait à l'équilibre. Temps est souvent utilisé pour mesurer le taux d'adsorption [58], et est exprimé par:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'_1} \quad (\text{II. 7})$$

### II.3 Modèle second ordre

Les différentes formes linéaires de modèle cinétique de second ordre sont présentées dans le tableau suivant

**Tableaux II. 6:** Formes linéaires de modèle cinétique second ordre

Type	Forme linéaire	Fonction	Référence
I	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$	$\frac{1}{q_t} = f(t)$	[47]
II	$-\ln\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}\right) = k_2 t$	$-\ln\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}\right) = f(t)$	[48]
III	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = f(t)$	[12, 49]
IV	$\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$	$\frac{1}{C_t} = f(t)$	[77]

#### II.4 Modèle pseudo second ordre

L'équation de pseudo-second ordre proposée par Blanchard [81] développée par Ho [82], et dérivée théoriquement par Azizian [75] qui est basée sur la capacité d'adsorption [83, 84] et l'hypothèse que le taux d'étape limitation consiste à une chimisorption ce qui peut impliquer les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre l'adsorbant et les ions métalliques [31, 61, 77, 85].

L'équation de modèle pseudo-second ordre est exprimée par:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2'(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 8})$$

Après l'intégration en utilisant les conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$  [79]. L'équation (II.8) peut être linéarisée à huit différentes formes (Tab II.7). Les expressions de type I et VI ont été rapportées précédemment aux auteurs respectivement Ho [82, 84] et Blanchard et al. [81], alors la forme linéaire de type I est la plus utilisée pour l'équation de pseudo-second ordre [33, 36]. Une analyse de régression linéaire en utilisant les huit expressions de l'équation de pseudo-second ordre a été utilisée pour déterminer les paramètres du modèle pour la sorption.

**Tableaux II. 7:** Formes linéaires de modèle cinétique pseudo-second ordre

Type	Forme linéaire	Fonction	Référence
I	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k'_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t = f(t)$	[32, 34, 35, 37, 48, 53, 55, 57, 59-69, 78, 79, 85, 86-90]
II	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k'_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	$1/q_t = f(1/t)$	[33, 36]
III	$q_t = q_e - \frac{1}{k'_2 q_e} \frac{q_t}{t}$	$q_t = f(q_t/t)$	[33, 36, 79]
IV	$\frac{q_t}{t} = k'_2 q_e^2 - k'_2 q_e q_t$	$q_t/t = f(q_t)$	[33, 36, 79]
V	$\frac{1}{t} = -k'_2 q_e + k'_2 q_e^2 \frac{1}{q_t}$	$1/t = f(1/q_t)$	[33, 36]
VI	$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k'_2 t$	$1/(q_e - q_t) = f(t)$	[12, 33, 34, 36, 49, 64, 75, 79, 86]
VII	$q_t = \frac{1}{1/k'_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_t = f(t)$	[64]
VIII	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k'_2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q_t = f(t)$	[91]

Le taux d'adsorption initial ( $h_2$ ) est donné par l'équation suivante [80]:

$$h_2 = k'_2 q_e^2 \quad (\text{II. 9})$$

La concentration d'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide peut être calculée à partir de l'équation ci-dessous [92]:

$$C_e = C_0 - \frac{q_e m_s}{V} \quad (\text{II. 10})$$

## II.5. Model Elovich

Le modèle d'Elovich, est basé sur la première équation proposée par Roginsky et Zeldovich qui est connu maintenant par l'équation d'Elovich [93]. Une autre équation de taux basée sur la capacité d'adsorption, a été largement appliquée aux données chimisorption [79], et ne prévoit pas un certain mécanisme, mais il est utile pour décrire l'adsorption sur l'hétérogénéité d'adsorbants [94-96]. L'équation de la vitesse est appliquée pour l'échange entre la surface cristalline et la phase liquide [97]. L'application de l'équation Elovich est

destinée à la cinétique de la libération et l'adsorption de phosphate dans les sols [98], est les plus fréquemment cités dans les travaux concernant l'adsorption de système solide-liquide. L'équation d'Elovich a également été utilisée pour décrire l'adsorption de polluants à partir des solutions aqueuses au cours des dernières années [99-101], qui devrait être sous la forme suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{II. 11})$$

Pour simplifier l'équation Elovich assumée  $\alpha\beta t \gg 1$  et en appliquant les mêmes conditions limites des équations de pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre, l'équation Elovich peut être linéarisée à quatre formes différentes comme représenté sur le tableau II. 8. Différents coefficients peuvent être obtenus à partir de la pente et l'interception des différentes formes linéaires.

**Tableaux II. 8:** Formes linéaires de modèle cinétique d'Elovich

Type	Forme linéaire	Fonction	Référence
I	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	$\frac{1}{q_t} = f(\ln t)$	[47]
II	$q_t = \beta \ln \alpha\beta + \beta \ln t$	$q_t = f(\ln t)$	[62]
III	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t$	$q_t = f(\ln t)$	[36, 59, 60, 79]
IV	$q_t = \alpha \ln \alpha\beta + \alpha \ln t$	$q_t = f(\ln t)$	[77]

## II.6 Modèle basé sur la diffusion moléculaire

Prédiction de l'étape limitante la vitesse et l'identification du mécanisme d'un processus d'adsorption sont des facteurs importants pour être considérés à des fins légitimes de conception d'un système (adsorbat-adsorbant). Donc il est nécessaire d'identifier l'étape qui régit les vitesses d'élimination dans le processus d'adsorption. Le traitement mathématique de Boyd et al. [102] et Reichenberg [103] pour la distinction entre la diffusion de film, intraparticulaire et le mécanisme d'échange contrôlé par action de masse qui ont jeté les bases des cinétiques de l'échange d'ion/adsorption. Pour un mélange solide-liquide le procédé d'adsorption de soluté est généralement caractérisé soit par un transfert de masse externe

(diffusion de la couche limite), ou une diffusion intraparticulaire ou les deux. Le mécanisme de sorption chimique implique souvent la réaction entre les groupes fonctionnels de surface des adsorbants et les l'adsorbats, formant ainsi des complexes métal-inorganique, complexes organométalliques ou une réaction d'échange de cations en raison de la capacité de l'adsorbant d'échange cationique élevée. La dynamique d'adsorption d'une espèce organique-inorganique par un adsorbant poreux peut être décrite par trois étapes successives qui sont les suivantes:

- (i) Transport du soluté à la surface extérieure de l'adsorbant qui est également appelé transfert de masse du film ou de la couche limite de diffusion (diffusion du film);
- (ii) Transport de soluté dans les pores de l'adsorbant à l'exception pour une petite quantité d'adsorption qui se produit sur la surface externe (diffusion dans le pore);
- (iii) Adsorption du soluté à la surface intérieure de l'adsorbant [104].

Parmi les trois étapes, la troisième étape est supposée être très rapide et ne représente pas l'étape déterminant la vitesse dans l'adsorption des composés organiques-inorganiques [105]. En générale cette étape est considérée comme étant une réaction d'équilibre [36] (étape négligeable). Le taux global de sorption volontairement être contrôlée par l'étape la plus lente, ce qui serait soit la diffusion de film ou la diffusion dans les pores ou en combinaison [34, 36, 38, 61, 106].

Pour les deux étapes restantes dans le transport total, trois cas distincts se produisent:

Cas I: transport externe > transport interne;

Cas II: transport externe < transport interne;

Cas III: transport externe  $\approx$  transport interne.

Dans les cas I et II, le taux est régie respectivement par la diffusion de film et des pores. Dans le cas III, le transport d'ions à la limite peut ne pas être possible à un taux significatif, de ce fait, ce qui conduit à la formation d'un film liquide avec un gradient de concentration qui entoure les particules de l'adsorbant. Habituellement, le transport externe est l'étape limitant la vitesse dans les systèmes qui ont (a) mauvais mélange, (b) concentration diluer de l'adsorbat, (c) petite taille des particules, (d) forte affinité adsorbant-adsorbat. En revanche, l'étape intraparticulaire limite le transfert global des systèmes qui ont (a) forte concentration

de l'adsorbat, (b) bon mélange, (c) grande taille des particules d'adsorbant, (d) faible affinité adsorbat-adsorbant [104].

### II.6.1 Modèle de diffusion Intraparticulaire

#### a- Modèle de Weber et Morris (W&M)

Le modèle de diffusion intraparticulaire (transfert de masse interne) [32, 107] proposé par Weber et Morris [31], à pour but d'examiner l'existence de la diffusion intraparticulaire [57]. Ce modèle, a l'approche de fractionner les changements d'équilibre varie selon une fonction de  $(D_{P_w}t/r_0^2)^{1/2}$  ;  $D_{P_w}$  est le coefficient de diffusion dans les pores de Weber et Morris ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $r_0$  est le rayon de particule [32, 107]. L'équation de ce modèle est présentée comme suit:

$$q_t = k_w t^{1/2} + C \quad (\text{II. 12})$$

La dépendance de  $q_e$  en fonction de  $t^{1/2}$  peut présenter une multilinéarité, qui indique deux ou plusieurs étapes se déroulent en même temps [57, 64, 108]. Ce processus peut comprendre trois étapes : (a) une première partie plus nette (étape 1) qui est due à la diffusion de la couche limite ou la diffusion externe, [35, 57, 61, 108]. (b) une étape d'adsorption à la surface (étape 2), qui est une adsorption progressive étape attribué à la diffusion intraparticulaire, [57, 61, 64, 108]. (c) une étape finale de l'équilibre (étape 3) où la diffusion intraparticulaire ralentit en raison des faibles concentrations de la solution. [53, 57, 61, 108].

La régression linéaire de cette fonction [108], permet de déterminer  $k_w$  et  $C$ , lorsque le mécanisme d'adsorption suit le processus de diffusion intraparticulaire [57, 108]. Si la droite passe par l'origine, la diffusion des particules serait l'étape de contrôle de vitesse. Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape de contrôle de vitesse mais un certain degré de contrôle de la couche limite et aussi d'autres processus peuvent fonctionner simultanément pour contrôler le taux d'adsorption [37, 53, 55, 57, 58, 61, 62, 65, 70].

Le coefficient de diffusion dans les pores ( $D_{P_w}$ ) pour l'adsorption peut être calculé par les équations suivantes [67, 106, 109-111]:

$$t_{1/2} = \frac{0,03r_0^2}{D_{P_w.1}} \quad (\text{II. 13})$$

$$D_{P_{w.2}} = \frac{\pi}{8640} \left( \frac{dk_w}{q_e} \right)^2 \quad (\text{II. 14})$$

$$k_w = \left( \frac{12q_e}{d} \right) \left( \frac{D_{P_{w.3}}}{\pi} \right)^{0,5} \quad (\text{II. 15})$$

#### *b- Modèle d'Urano et Tachikawa (U&T)*

Le modèle de diffusion intraparticulaire proposé par Urano et Tachikawa [36, 107, 110, 112-114]. Considérons que le taux d'adsorption est indépendant de la vitesse d'agitation et de la diffusion externe (diffusion externe négligeable par rapport au débit global de sorption faible). L'équation de ce modèle est exprimée sous la forme suivant:

$$f \left( \frac{q_t}{q_e} \right) = -\log \left[ 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D_{P_u} t}{2.303 d^2} \quad (\text{II. 16})$$

### **II.6.2 Modèle de diffusion externe de transfert de masse (diffusion de particule ou de film)**

#### *a- Modèle de Mathews et Weber*

Le coefficient de transfert de masse externe ( $\beta_{F_{M.W}}$ ) à l'interface solide-liquide a été déterminé par le modèle de Mathews et Weber (M & W) qui est une méthode alternative [114, 115], et similaire à la loi de Fick, qui exprime l'évolution de la concentration du soluté dans la solution [107]. L'équation est exprimée comme suit:

$$\frac{dC_t}{dt} = -\beta_{F_{M.W}} \quad (\text{II. 17})$$

Eq. (II.17) peut être intégrée lorsque  $t \rightarrow 0$  et  $C_s \rightarrow 0$

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-\beta_{F_{M.W}} St} \quad (\text{II. 18})$$

La forme linéaire de cette équation est de:

$$\ln \left( \frac{C_t}{C_0} \right) = -\beta_{F_{M.W}} St \quad (\text{II. 19})$$

### b- Modèle de Frusawa et Smith

Le coefficient de transfert de masse externe ( $\beta_{F.F.S}$ ) peut aussi être calculé par le modèle de Frusawa et Smith (F&S) [116, 117]. L'équation du modèle de F&S est donnée ci-dessous:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + m_s K_L} + \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L} \cdot e^{-\frac{1+m_s K_L}{m_s K_L} \beta_{F.F.S} St} \quad (\text{II. 19})$$

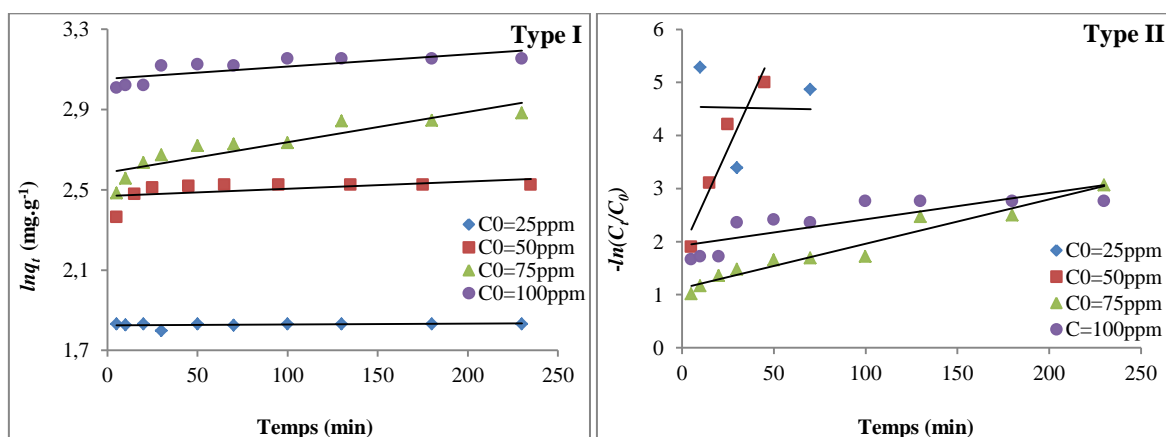
En suite a été développé par McKay [2, 26,104, 109, 112-115, 118, 119,], sa forme linéaire est :

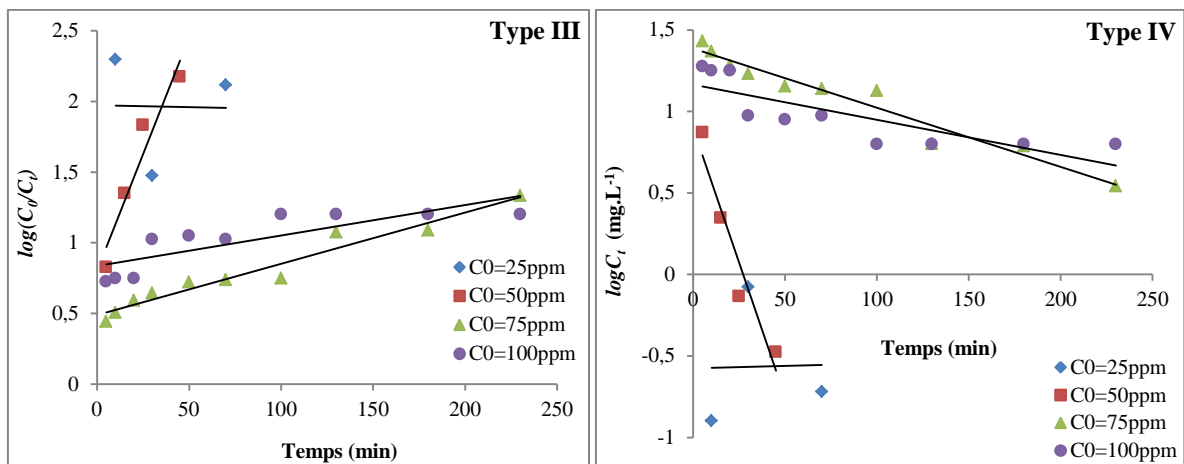
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0} - \frac{1}{1 + m_s K_L}\right) = \ln\left(\frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L}\right) - \left(\frac{1 + m_s K_L}{m_s K_L}\right) \beta_{F.F.S} St \quad (\text{II. 20})$$

## II.7 Discussion et résultats

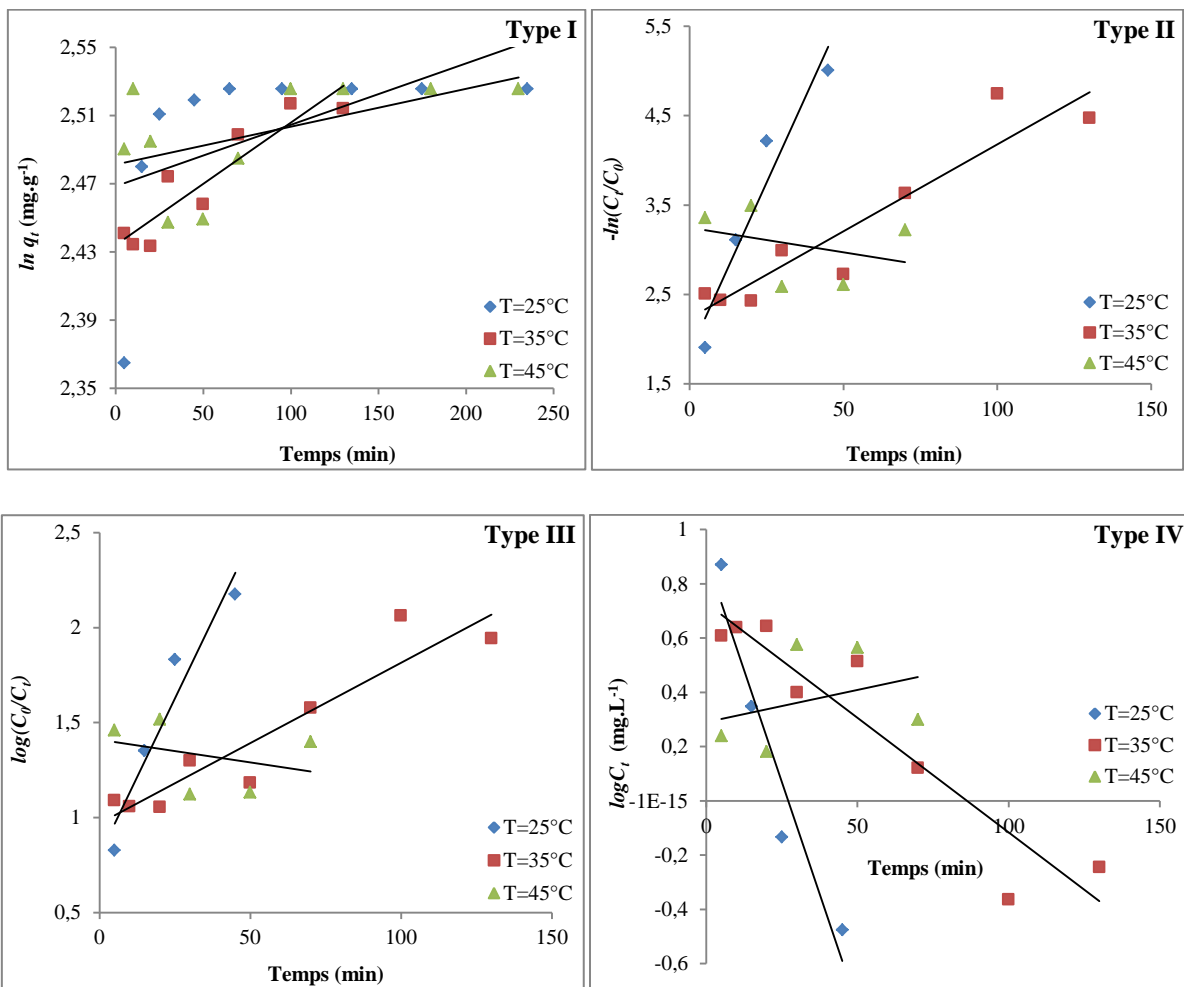
Tous les paramètres cinétiques calculés et les valeurs de coefficient de corrélation à partir des formes linéaires de différent modèle (Fig II. 17-II.30) en fonction de température et concentration d'adsorbat sont consignés dans les tableaux II.9-II.15. En basant sur les coefficients de corrélation  $R^2$  relatifs à la linéarité des droites pour montrer le type qui décrit mieux le modèle d'adsorption.

### II.7.1 Premier ordre (PO)





**Figure II.17:** Différents types de régressions linéaires de modèle premier ordre pour différentes concentrations d'adsorbat



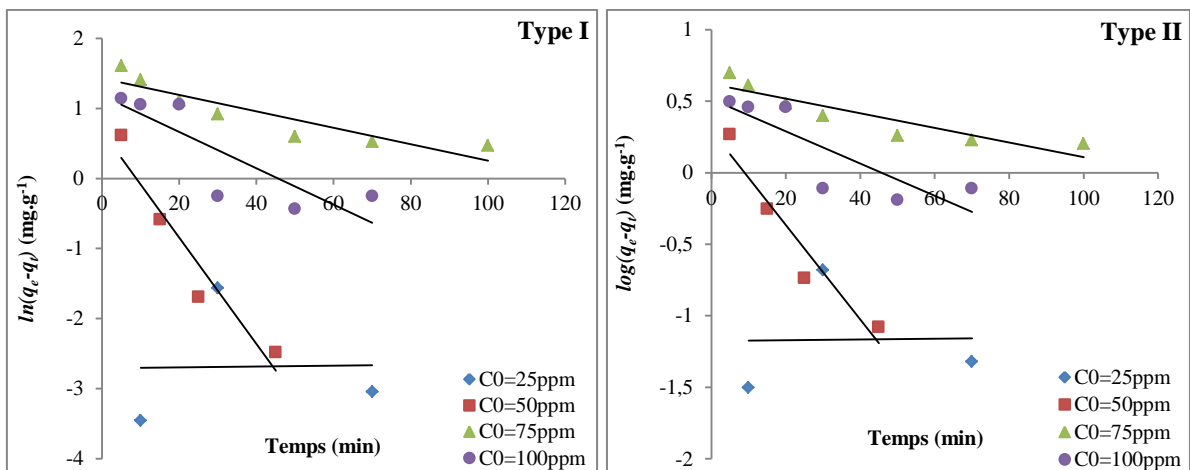
**Figure II.18:** Différents types de régressions linéaires de modèle premier ordre pour différentes températures

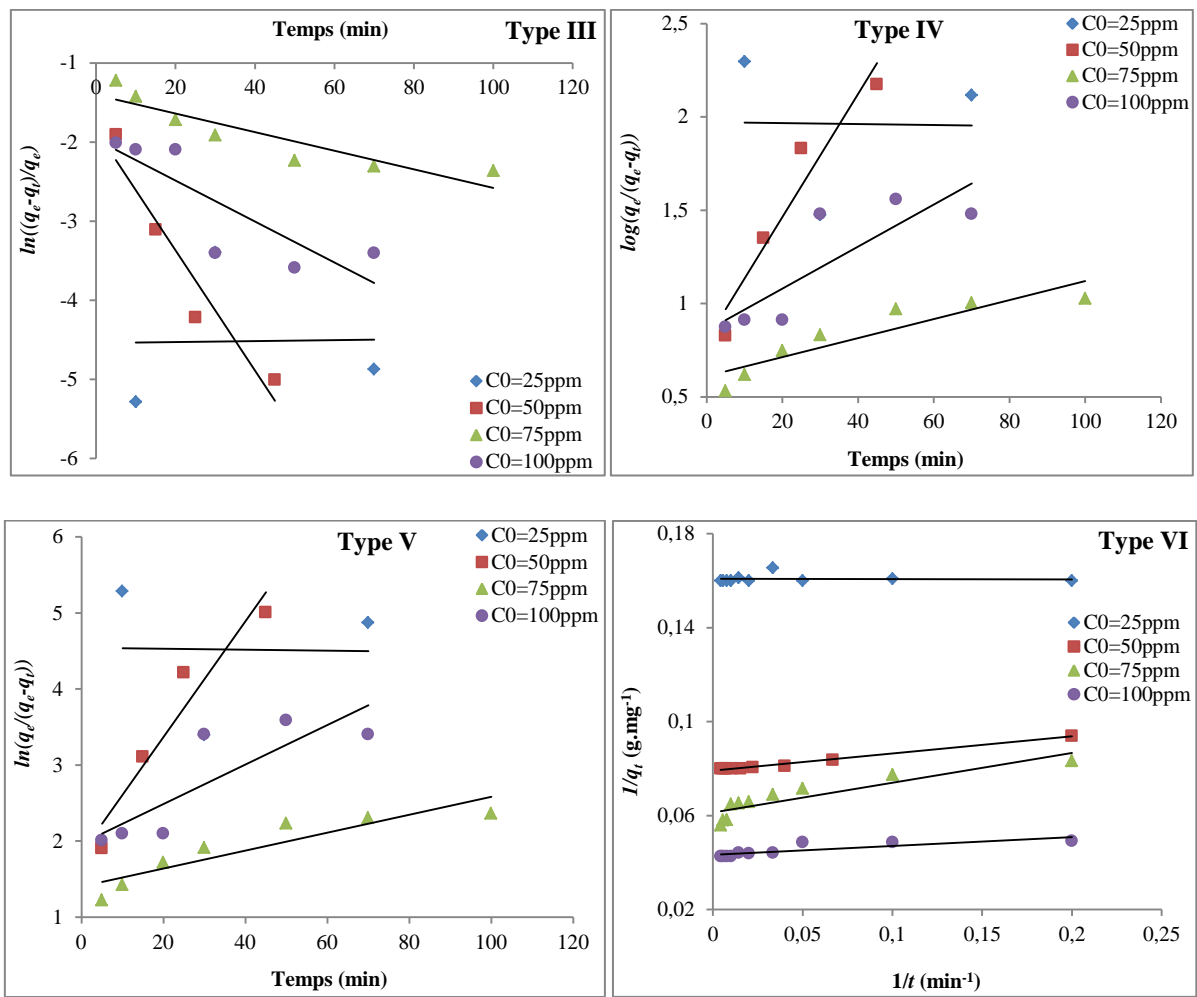
**Tableau II.9:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle premier ordre pour différentes températures et concentrations d'adsorbat

PO		Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
		25	50	75	100	25	35	45
$q_{e.exp}$		6,2500	12,5000	17,0000	23,4200	12,5000	12,3000	12,5000
Type I	$k_1$	$-4.10^{-5}$	-0,0004	-0,0015	-0,0004	-0,0004	-0,0007	-0,0002
	$q_{e.cal}$	6,1991	11,8059	13,2765	11,8059	11,8059	11,4055	11,9556
	$R^2$	0,0933	0,2881	0,8176	0,2881	0,2881	0,8510	0,2914
	$\Delta q$	0,0738	0,7940	2,9115	0,7940	0,7940	0,6785	0,4772
Type II	$k_1$	-0,0006	0,0760	0,0084	0,0760	0,0760	0,0195	-0,0055
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,9501	0,9255	0,9255	0,8790	0,1065
Type III	$k_1$	-0,0007	0,0760	0,0083	0,0760	0,0760	0,0196	-0,0055
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,9501	0,9255	0,9255	0,8790	0,1065
Type IV	$k_1$	-0,0007	0,0760	0,0083	0,0760	0,0760	0,0196	-0,0055
	$C_e$	0,2661	7,8596	24,3164	7,8596	7,8596	5,3543	1,9485
	$R^2$	7,8596	0,9255	0,9501	0,9255	0,9255	0,8790	0,1065

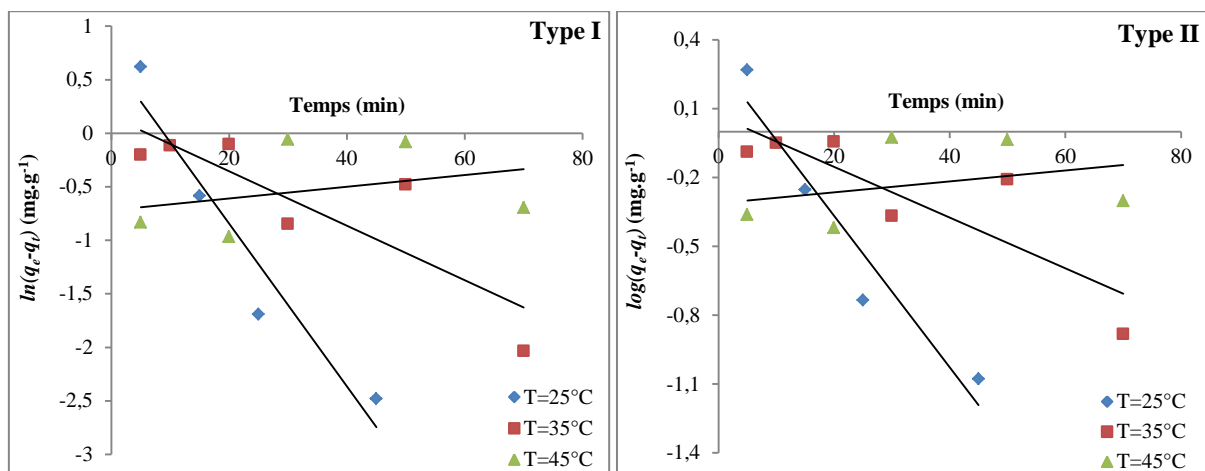
A partir de ces résultats nous pouvons conclure que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour les types II, III et IV sont plus élevés que celui de type I. Donc ils décrivent mieux le processus d'adsorption aux conditions opératoires utilisées.

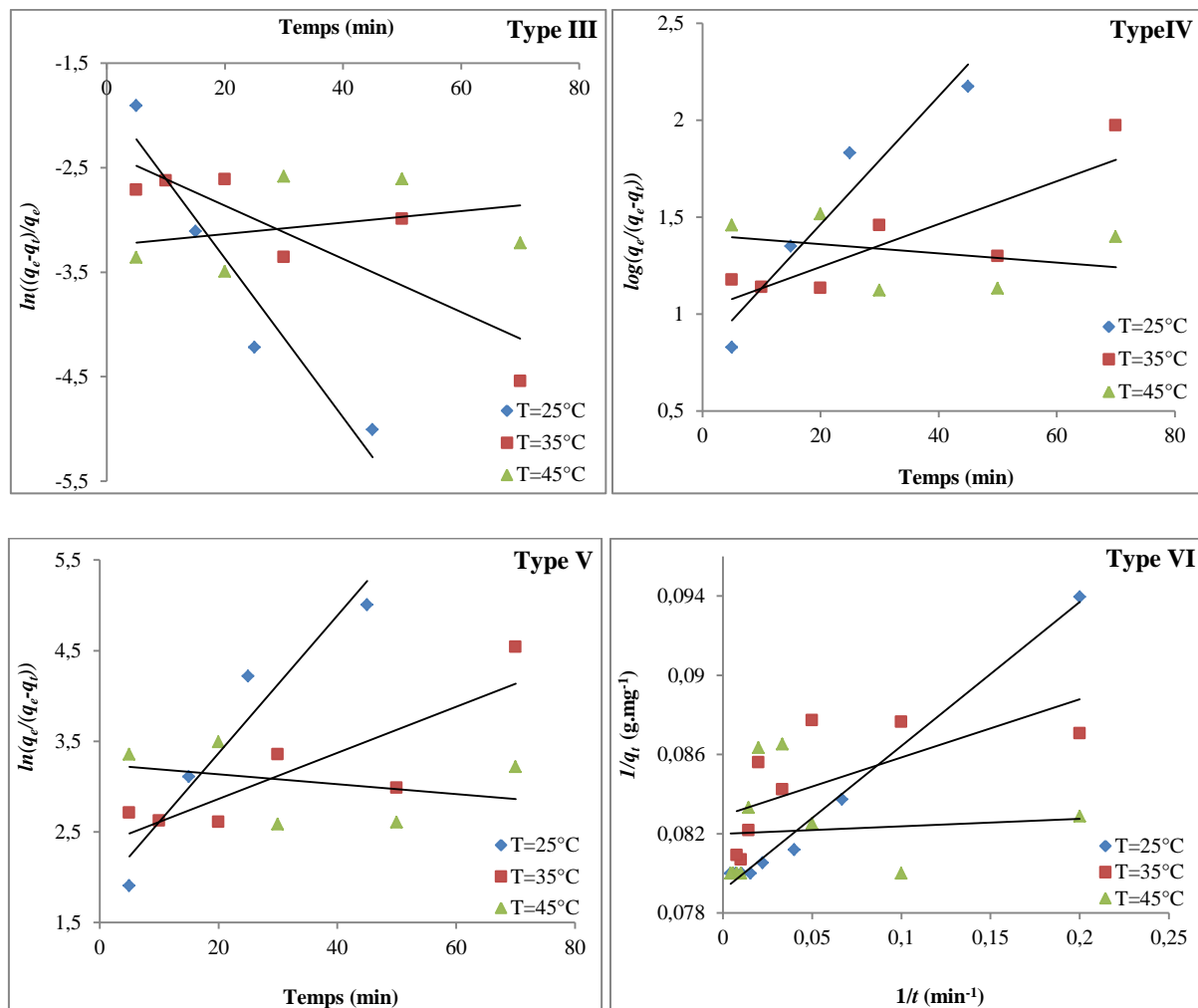
### II.7.2 Pseudo-premier ordre (PPO)





**Figure II.19:** Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-premier ordre pour différentes concentrations d'adsorbat





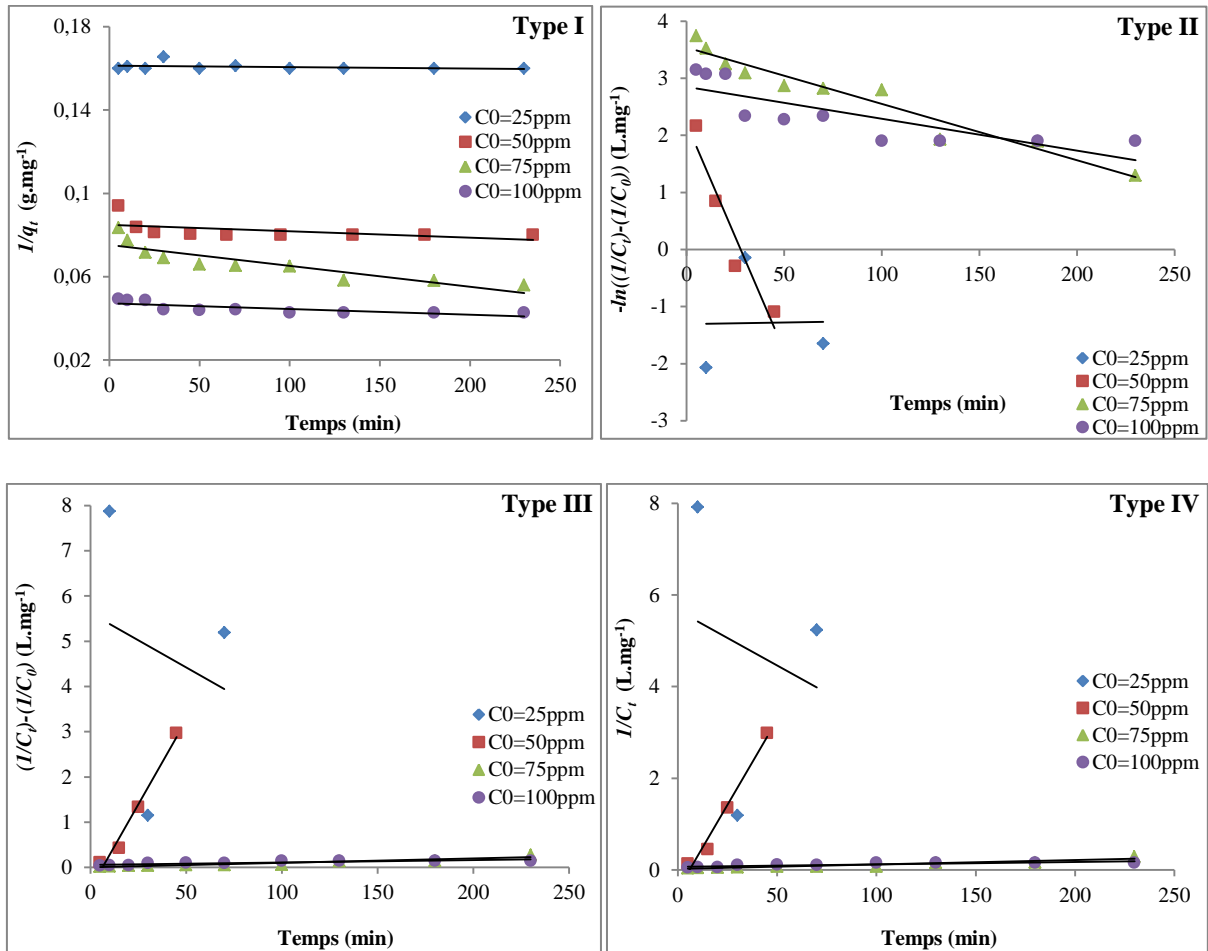
**Figure II.20:** Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-premier ordre pour différentes températures

**Tableau II.10:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle pseudo-premier ordre pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat

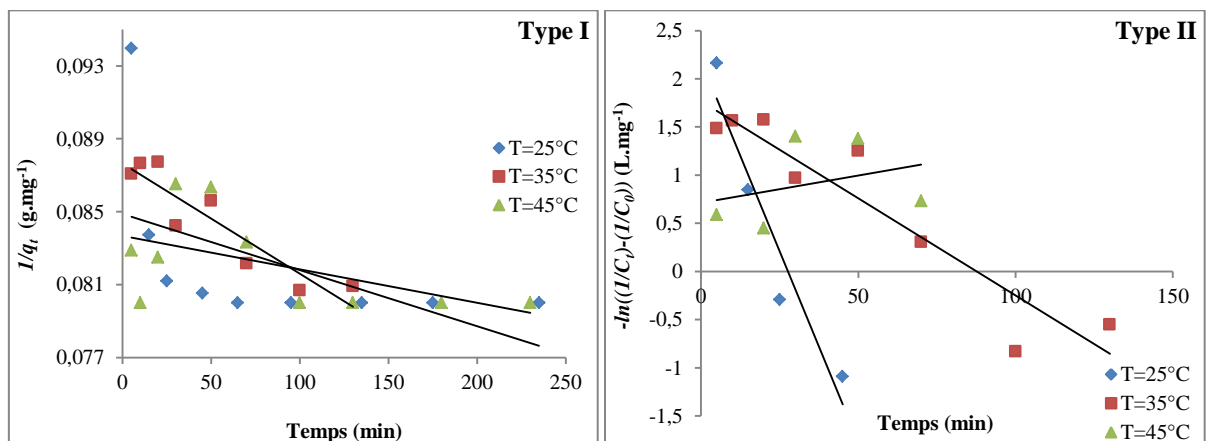
PPO		Concentration initiale (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
		25	50	75	100	25	35	45
$q_{e.exp}$		6,2500	12,5000	17,0000	23,4200	12,5000	12,3000	12,5000
Type I	$k'_1$	-0,0006	0,0760	0,0117	0,0259	0,0760	0,0254	-0,0055
	$q_{e.cal}$	0,0665	1,9650	4,1687	3,2713	1,9650	1,1666	0,4871
	$t_{1/2}$	-1155,2453	9,1203	59,2433	26,7624	9,1203	27,2892	-126,0268
	$h$	$-3,99.10^{-5}$	0,1493	0,0488	0,0847	0,1493	0,0296	-0,0027
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
	$\Delta q$	6,8814	11,6261	12,4435	21,3386	11,6261	12,3387	13,0820
Type II	$k'_1$	-0,0007	0,0760	0,0117	0,0260	0,0760	0,0256	-0,0055
	$q_{e.cal}$	0,0665	1,9652	4,1687	3,2711	1,9652	1,1665	0,4871
	$t_{1/2}$	-990,2102	9,1203	59,2433	26,6595	9,1203	27,0761	-126,0268
	$h$	$-4,655.10^{-5}$	0,1493	0,0488	0,0850	0,1493	0,0299	-0,0027
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
	$\Delta q$	6,8814	11,6259	12,4435	21,3388	11,6259	12,3389	13,0820
Type III	$k'_1$	-0,0006	0,0760	0,0117	0,0259	0,0760	0,0254	-0,0055
	$t_{1/2}$	-1155,2453	9,1203	59,2433	26,7624	9,1203	27,2892	-126,0268
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
Type IV	$k'_1$	-0,0007	0,0760	0,0117	0,0260	0,0760	0,0256	-0,0055
	$t_{1/2}$	-990,2102	9,1203	59,2433	26,6595	9,1203	27,0761	-126,0268
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
Type V	$k'_1$	-0,0006	0,0760	0,0117	0,0259	0,0760	0,0254	-0,0055
	$t_{1/2}$	-1155,2453	9,1203	59,2433	26,7624	9,1203	27,2892	-126,0268
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
Type VI	$k'_1$	0,0099	-0,9179	-2,0701	-0,8684	-0,9179	-0,3546	-0,0463
	$q_{e.cal}$	-6,2189	-12,6263	-16,3132	-23,0947	-12,6263	-12,0627	-12,1951
	$t_{1/2}$	70,0149	-0,7551	-0,3348	-0,7982	-0,7551	-1,9547	-14,9708
	$h$	-0,0616	11,5897	33,7699	20,0554	11,5897	4,2774	0,5646
	$R^2$	0,0031	0,9905	0,8083	0,7051	0,9905	0,4340	0,0082
	$\Delta q$	13,9085	28,1602	35,2357	50,7899	28,1602	27,6101	27,2579

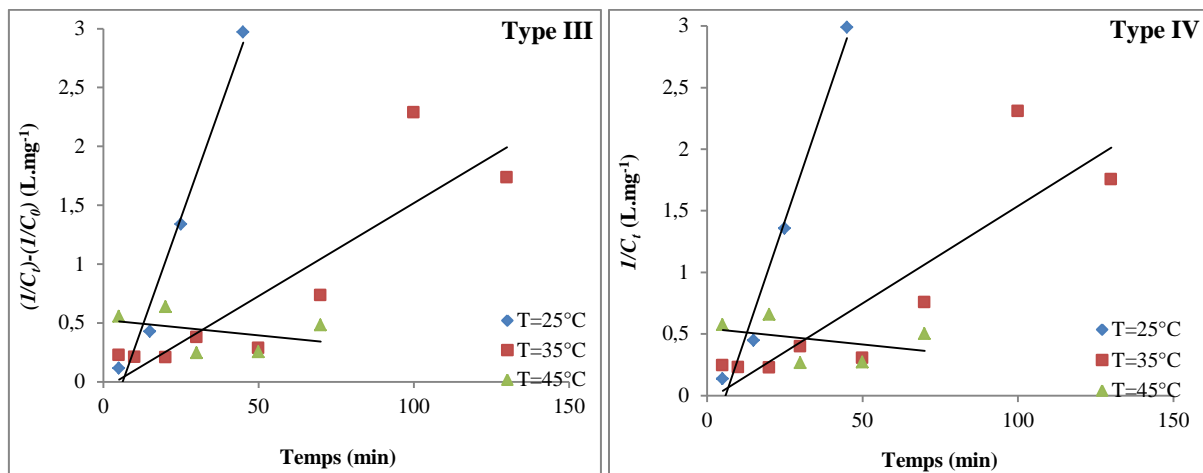
D'après ces résultats on remarque que les valeurs de coefficients de corrélation ( $R^2$ ) les plus élevées sont trouvées par les formes linéaires de type III, IV et V.

### II.7.3 Second ordre (SO)



**Figure II.21:** Différents types de régressions linéaires de modèle second ordre pour différentes concentrations d'adsorbat





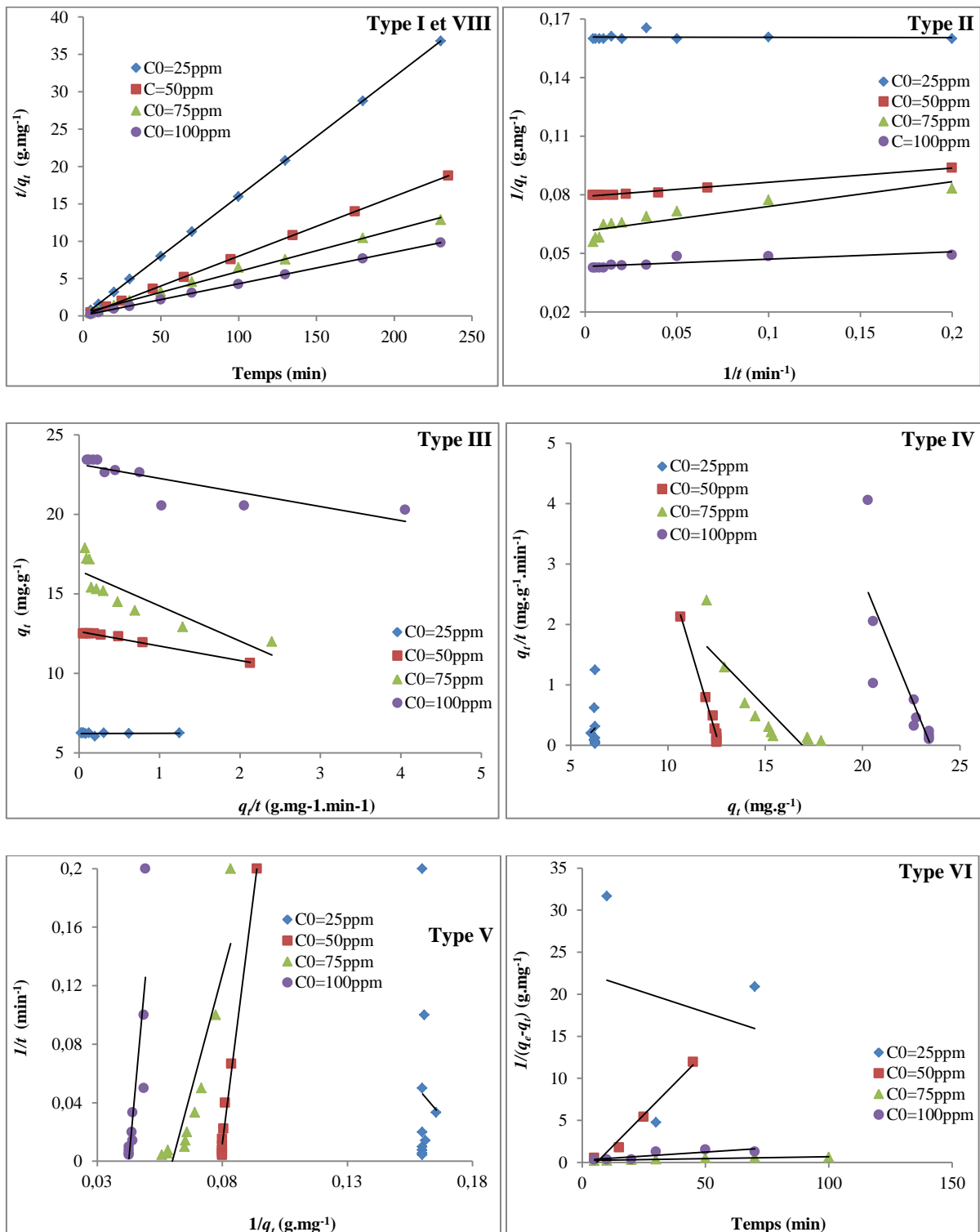
**Figure II.22:** Différents types de régressions linéaires de modèle second ordre pour différentes températures

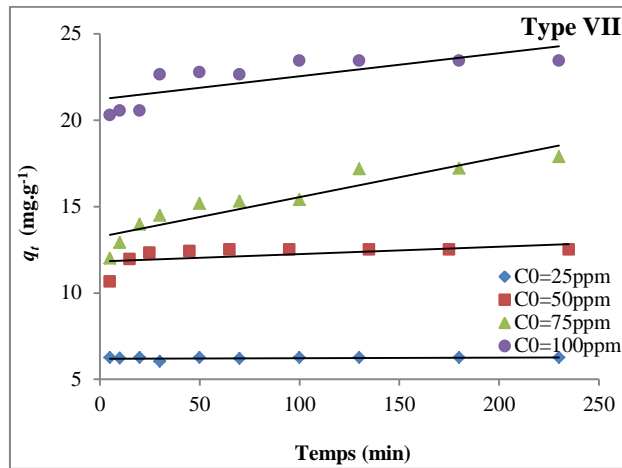
**Tableau II.11:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle second ordre pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat

SO		Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
		25	50	75	100	25	35	45
$q_{e.exp}$		6,2500	12,5000	17,0000	23,4200	12,5000	12,3000	12,5000
Type I	$k_2$	$-7.10^{-6}$	$-3.10^{-5}$	-0,0001	$-3.10^{-5}$	$-3.10^{-5}$	$-6.10^{-5}$	$-2.10^{-5}$
	$q_{e.cal}$	6,1996	11,7786	13,2802	21,1864	11,7786	11,4155	11,9474
	$R^2$	0,0928	0,2800	0,7742	0,5773	0,2800	0,8476	0,2872
	$\Delta q$	0,0737	0,8119	2,9085	1,8880	0,8119	0,6699	0,4821
Type II	$k_2$	0,0006	-0,0794	-0,0099	-0,0056	-0,0794	-0,0202	0,0057
	$R^2$	0,0003	0,9176	0,9425	0,6656	0,9176	0,8801	0,1050
Type III	$k_2$	-0,0239	0,0742	0,001	0,0005	0,0742	0,0158	-0,0026
	$R^2$	0,0467	0,979	0,8993	0,7427	0,979	0,7779	0,1414
Type IV	$k_2$	-0,0239	0,0742	0,001	0,0005	0,0742	0,0158	-0,0026
	$C_0$	0,1767	-2,2873	46,7290	14,2045	-2,2873	-24,1546	1,8308
	$R^2$	0,0467	0,979	0,8993	0,7427	0,979	0,7779	0,1414

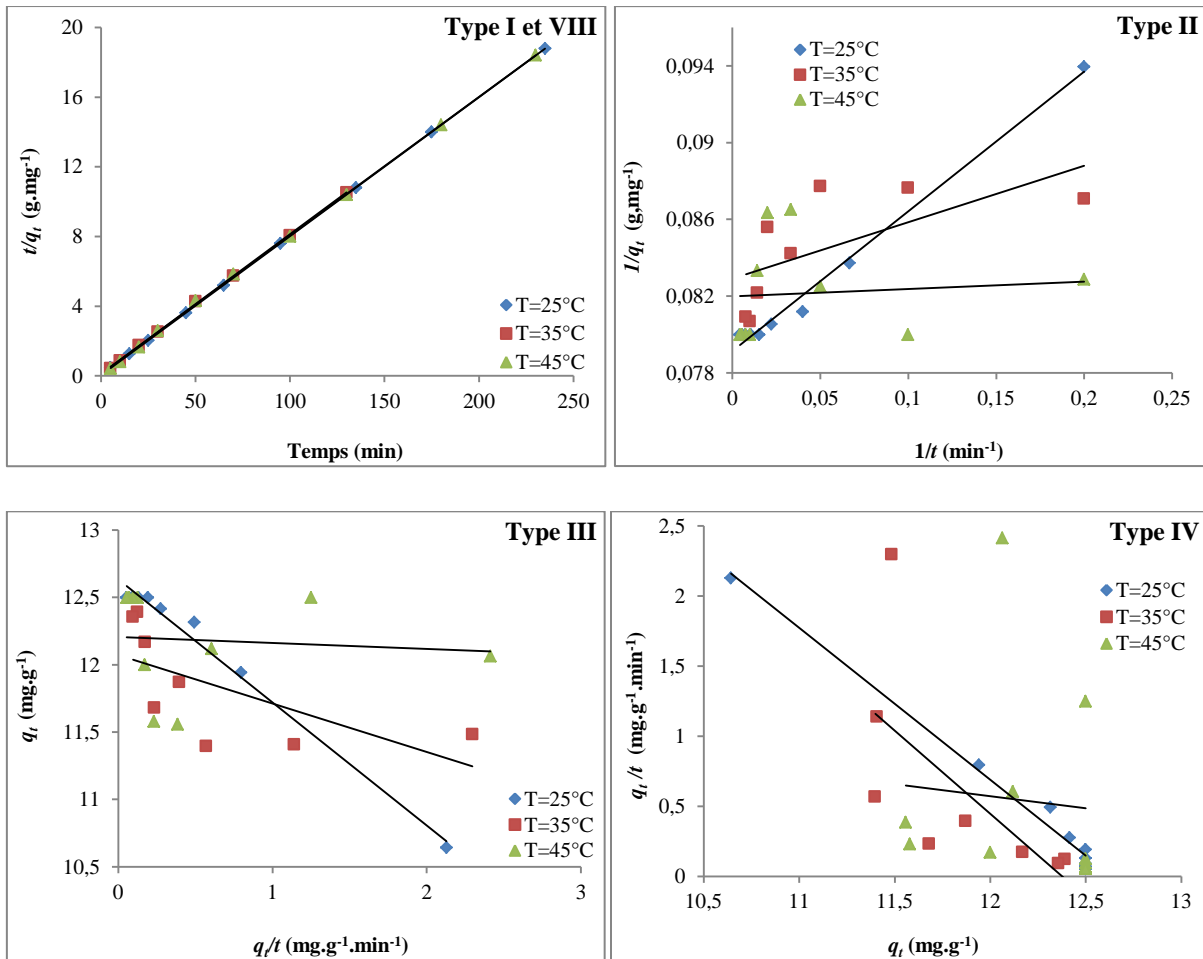
Le type III et IV présente mieux le modèle de cinétique d'adsorption selon la valeur de  $R^2$

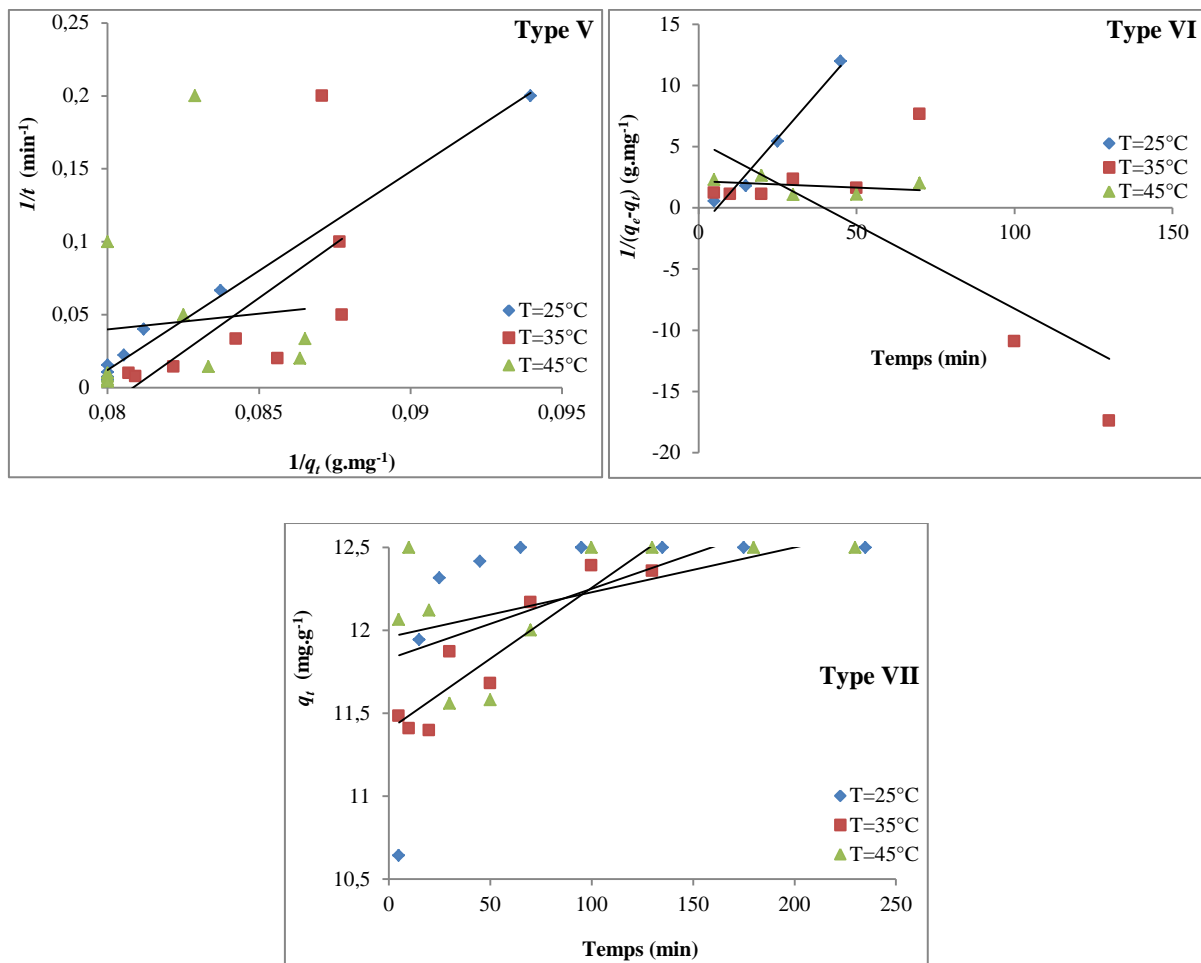
**II.7.4 Pseudo-second ordre (PSO)**





**Figure II.23:** Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-second ordre pour différentes concentrations d'adsorbat





**Figure II.24:** Différents types de régressions linéaires de modèle pseudo-second ordre pour différentes températures

**Tableau II.12:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle pseudo-second ordre pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat

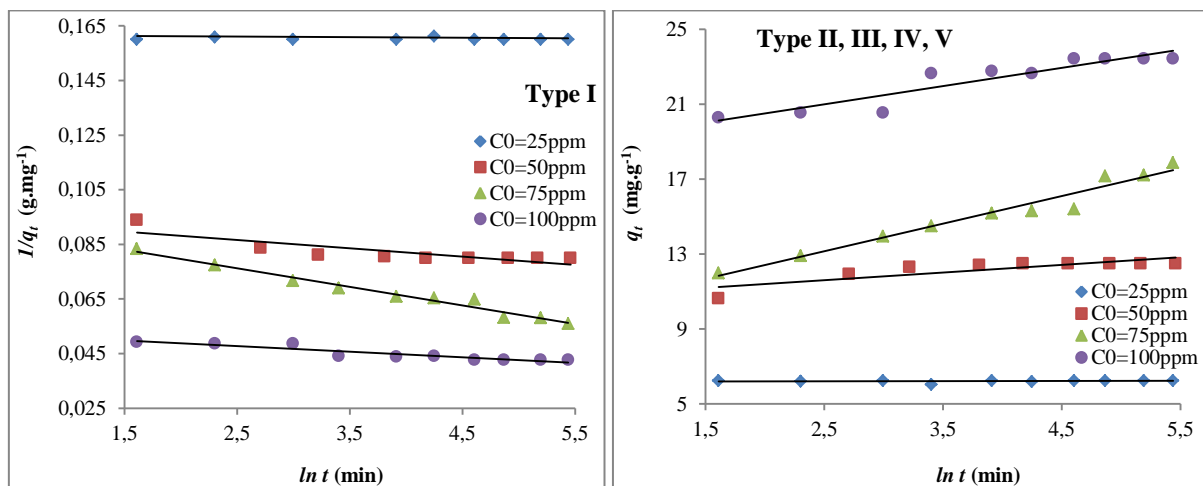
PSO		Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
		25	50	75	100	25	35	45
$q_{e.exp}$		6,2500	12,5000	17,0000	23,4200	12,5000	12,3000	12,5000
$C_e$		0	0	7	6,32	0	0,8	0
Type I	$k'_2$	0,6037	0,1488	0,0074	0,0244	0,1488	0,0544	0,0508
	$q_{e.cal}$	6,2578	12,5470	18,0180	23,6407	12,5470	12,4688	12,5786
	$h$	23,6407	23,4192	2,4038	13,6240	23,4192	8,4531	8,0450
	$C_e$	0	0	2,928	5,4372	0	0,1248	0

	$R^2$	1	1	0,9964	0,9999	1	0,9996	0,9997
	$\Delta q$	0,0808	0,7627	3,7899	2,0407	0,7627	0,8492	0,5996
Type II	$k'_2$	-16,1604	0,0863	0,0296	0,0499	0,0863	0,2337	1,7695
	$q_{e.cal}$	6,2189	12,6263	16,3132	23,0947	12,6263	12,0627	12,1951
	$h$	-625,0000	13,7551	7,8802	26,5957	13,7551	34,0136	263,1579
	$C_e$	0,1244	0	9,7472	7,6212	0	1,7492	1,2196
	$R^2$	0,0031	0,9905	0,8083	0,7051	0,9905	0,4340	0,0082
	$\Delta q$	0,0697	0,8125	2,4033	1,6518	0,8125	0,9333	0,6825
	Type III	$k'_2$	-15,4630	0,0868	0,0275	0,0489	0,0868	0,2308
$q_{e.cal}$		6,2183	12,631	16,444	23,139	12,6310	12,0710	12,2060
$h$		-597,9118	13,8482	7,4361	26,1817	13,8482	33,6296	276,1463
$C_e$		0,1268	0	9,224	7,444	0	1,7160	1,1760
$R^2$		0,0037	0,9872	0,7335	0,6948	0,9872	0,4248	0,0076
$\Delta q$		0,0697	0,8157	2,4854	1,6785	0,8157	0,9377	0,6868
Type IV	$k'_2$	-0,0662	0,0856	0,0196	0,0335	0,0856	0,0956	0,0112
	$q_{e.cal}$	5,4531	12,6374	16,9147	23,4994	12,6374	12,3768	15,3150
	$h$	-1,9681	13,6800	5,6157	18,494	13,6800	14,6430	2,6403
	$C_e$	3,1876	0	7,3412	6,0024	0	0,4928	0
	$R^2$	0,0037	0,9872	0,7335	0,6948	0,9872	0,4248	0,0076
	$\Delta q$	0,8615	0,8200	2,8242	1,9291	0,8200	0,9439	0,6926
Type V	$k'_2$	-0,0669	0,0853	0,0229	0,0340	0,0853	0,0965	0,0081
	$q_{e.cal}$	5,4633	12,6386	16,6671	23,4828	12,6386	12,3718	16,2960
	$h$	-1,9963	13,6270	6,3685	18,7440	13,6270	14,7720	2,1413
	$C_e$	3,1468	0	8,3316	6,0688	0	0,5128	0
	$R^2$	0,0031	0,9905	0,8083	0,7051	0,9905	0,4340	0,0082
	$\Delta q$	0,8501	0,8208	2,6384	1,9164	0,8208	0,9450	0,6937
Type VI	$k'_2$	-0,0957	0,2969	0,0047	0,0191	0,2969	-0,1366	-0,0105
	$q_{e.cal}$	0,0442	-0,5718	4,3592	3,7594	-0,5718	0,1842	0,4577
	$h$	$-1,8696 \cdot 10^{-4}$	0,0971	0,0893	0,2699	0,0971	-0,0046	-0,0022
	$C_e$	24,8232	52,2872	57,5632	84,9624	52,2872	49,2632	48,1692
	$R^2$	0,0467	0,979	0,8952	0,6914	0,9790	0,5633	0,1414
	$\Delta q$	6,9064	14,4989	12,2334	20,7941	14,4989	13,2808	14,4279
	$k'_2$	$5,5795 \cdot 10^{-7}$	$2,0866 \cdot 10^{-4}$	$7,0119 \cdot 10^{-3}$	$3,7531 \cdot 10^{-3}$	$2,0866 \cdot 10^{-4}$	0,0980	0,0323
	$q_{e.cal}$	$3,3333 \cdot 10^3$	238,0952	43,4783	75,1880	238,0952	116,2791	370,3704

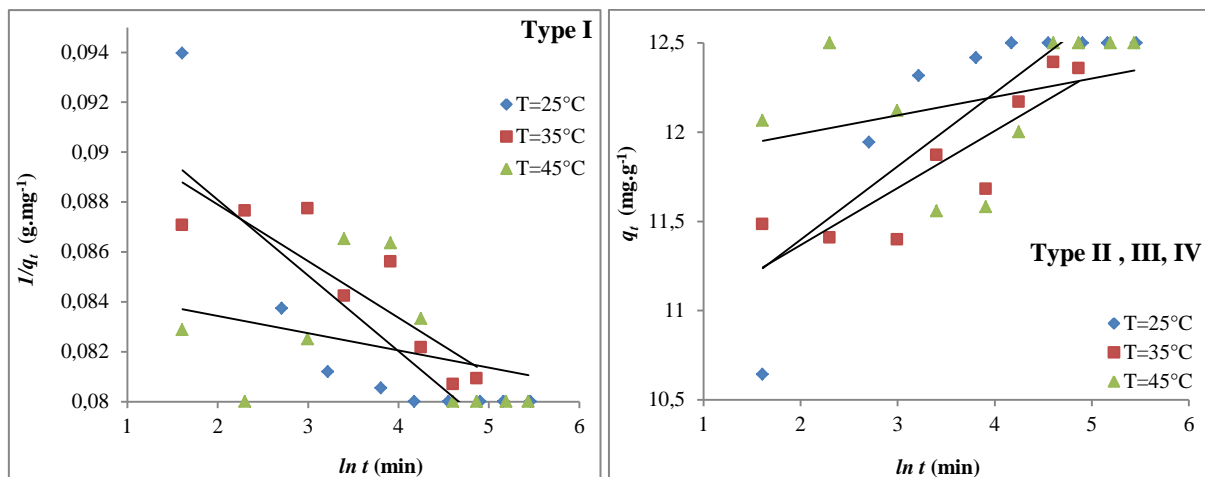
<b>Type VII</b>	<b><i>h</i></b>	6,1995	11,8290	13,2550	21,2170	11,8290	11,4020	11,9600
	<b><math>C_e</math></b>	0	0	0	$2,0075 \cdot 10^{-2}$	0	0	0
	<b><math>R^2</math></b>	0,0938	0,2965	0,8555	0,5957	0,2965	0,8544	0,2955
	<b><math>\Delta q</math></b>	3719,8245	256,1397	31,7357	59,1296	256,1397	241,8718	256,2013
<b>Type VIII</b>	<b><math>k'_2</math></b>	23,6407	23,4192	2,4038	13,6240	23,4192	8,4531	8,0450
	<b><math>q_{e,cal}</math></b>	6,2578	12,5470	18,0180	23,6407	12,5470	12,4688	12,5786
	<b><math>h \cdot 10^{-3}</math></b>	0,9258	3,6868	0,7804	7,6142	3,6868	1,3142	1,2729
	<b><math>C_e</math></b>	0	0	2,928	5,4372	0	0,1248	0
	<b><math>R^2</math></b>	1	1	0,9964	0,9999	1	0,9996	0,9997
	<b><math>\Delta q</math></b>	0,0808	0,7627	3,7899	2,0407	0,7627	0,8492	0,5996

D'après ces résultats on remarque que le type I et VIII présentent des valeurs de coefficients de corrélation ( $R^2$ ) plus élevées, mais le type VIII donne une constante de vitesse supérieure que le type I. Donc le meilleur ajustement des données cinétiques expérimentales est obtenu par le type VIII

### II.7.5 Elovich



**Figure II.25:** Différents types de régressions linéaires de modèle d'Elovich pour différentes concentrations d'adsorbat



**Figure II.26:** Différents types de régressions linéaires de modèle d'Elovich pour différentes températures

Les valeurs de coefficient de corrélation et vitesse initiale de l'adsorption  $\alpha$  déterminées à partir de différents types de forme linéaire de l'équation d'Elovich montrent que nos données cinétiques sont bien décrites par le type II et III.

L'augmentation de la vitesse initiale de l'adsorption  $\alpha$  avec la température est favorable pour une chimisorption.

**Tableau II.13:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle d'Elovich pour les différentes températures et concentrations d'adsorbant

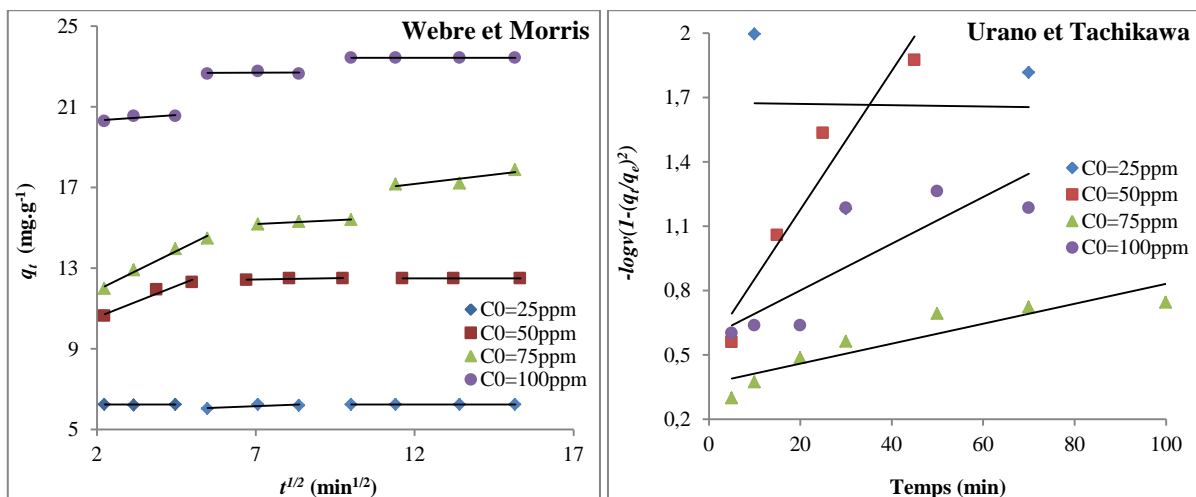
Elovich		Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
		25	50	75	100	25	35	45
Type I	$\alpha$	//	//	//	//	//	//	//
	$\beta$	-5000	-333,3333	-147,0588	-500	-333,3333	-434,7826	-1428,5714
	$R^2$	0,0279	0,69	0,9736	0,8599	0,6900	0,7672	0,1111
Type II	$\alpha$	//	$3,6767 \cdot 10^{11}$	421,9509	$1,9977 \cdot 10^8$	$3,6767 \cdot 10^{11}$	$1,1462 \cdot 10^{15}$	$4,2601 \cdot 10^{50}$
	$\beta$	0,0087	0,4109	1,4725	0,9727	0,4109	0,3199	0,1031
	$R^2$	0,0283	0,7121	0,9576	0,8669	0,7121	0,7655	0,1174
Type III	$\alpha$	//	$6,2077 \cdot 10^{10}$	914,8977	$1,8901 \cdot 10^8$	$6,2077 \cdot 10^{10}$	$1,1730 \cdot 10^{14}$	$4,5283 \cdot 10^{48}$
	$\beta$	114,9425	2,4337	0,6791	1,0281	2,4337	3,1260	9,6993
	$R^2$	0,0283	0,7121	0,9576	0,8669	0,7121	0,7655	0,1174

Type IV	$\alpha$	0,0087	0,4109	1,4725	0,9727	0,4109	0,3199	0,1031
	$\beta$	//	$3,6767 \cdot 10^{11}$	421,9509	$1,9977 \cdot 10^8$	$3,6767 \cdot 10^{11}$	$1,1462 \cdot 10^{15}$	$4,2601 \cdot 10^{50}$
	$R^2$	0,0283	0,7121	0,9576	0,8669	0,7121	0,7655	0,1174

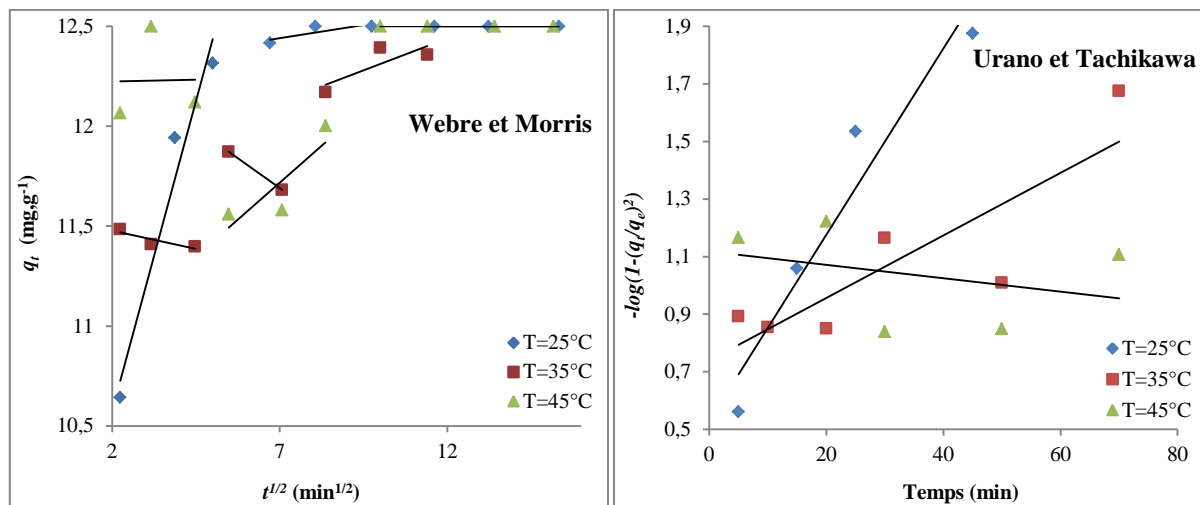
### II.7.6 Modèle de diffusion

Les modèles discutés auparavant ne peuvent pas identifier le mécanisme de diffusion donc nous sommes obligés de traiter les résultats de la cinétique par le modèle de diffusion externe de transfert de masse et intra-particulaire, où on peut contrôler la vitesse de la diffusion [59-61].

#### a- Diffusion Intraparticulaire



**Figure II.27:** Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion Intraparticulaire pour différentes concentrations d'adsorbat



**Figure II.28:** Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion Intraparticulaire pour différentes températures

**Tableau II.14:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle diffusion Intraparticulaire pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat

Intra-particulaire		Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm			
		25	50	75	100	25	35	45	
W & M	Etape I	$D_{PW.1} \cdot 10^8$	1.1250	0,0865	0,0433	0,0562	0,0865	0,0562	0,0562
		$k_w$	0,0016	0,6189	0,773	0,1087	0,6189	-0,0366	0,0036
		$C$	6,2342	9,3422	10,373	20,102	9,3422	11,5500	12,2170
		$D_{PW.2} \cdot 10^{16}$	0,0188	555,2000	470,8500	4,8302	555,2000	1,9458	0,0188
		$D_{PW.3} \cdot 10^6$	103,1100	1351,0000	1296,4000	412,6000	1351,0000	//	103,1100
		$R^2$	0,0097	0,9593	0,9864	0,6602	0,9593	0,7610	0,0003
	Etape II	$k_w$	0,0588	0,0264	0,0745	0,0031	0,0264	-0,1195	0,1479
		$C$	5,7545	12,256	14,664	22,665	12,2560	12,5270	10,6820
		$D_{PW.2} \cdot 10^{16}$	20,9330	0,8373	4,0744	0,0037	0,8373	21,6200	32,7080
		$D_{PW.3} \cdot 10^6$	595,3100	266,2300	395,4100	68,7670	266,2300	//	1570,0000
		$R^2$	0,6011	0,6939	0,9739	0,0035	0,6939	1	0,7361
	Etape III	$k_w$	$-4 \cdot 10^{-15}$	0	0,1847	$-1 \cdot 10^{-14}$	0	0,0641	$-7 \cdot 10^{-15}$
		$C$	6,25	12,5	14,959	23,429	12,5	11,6710	12,5
		$D_{PW.2} \cdot 10^{16}$	0	0	27,1910	0	0	6,5399	0

		$D_{PW.3}10^6$	0	0	635,5400	0	0	445,0700	0
		$R^2$	//	//	0,77	//	0	0,6597	0
U & T		$D_{PU}10^8$	-0,0064	0,6569	0,1051	0,2628	0,6569	0,2628	-0,0525
		$R^2$	0,0004	0,9292	0,8347	0,7093	0,9292	0,7292	0,1073

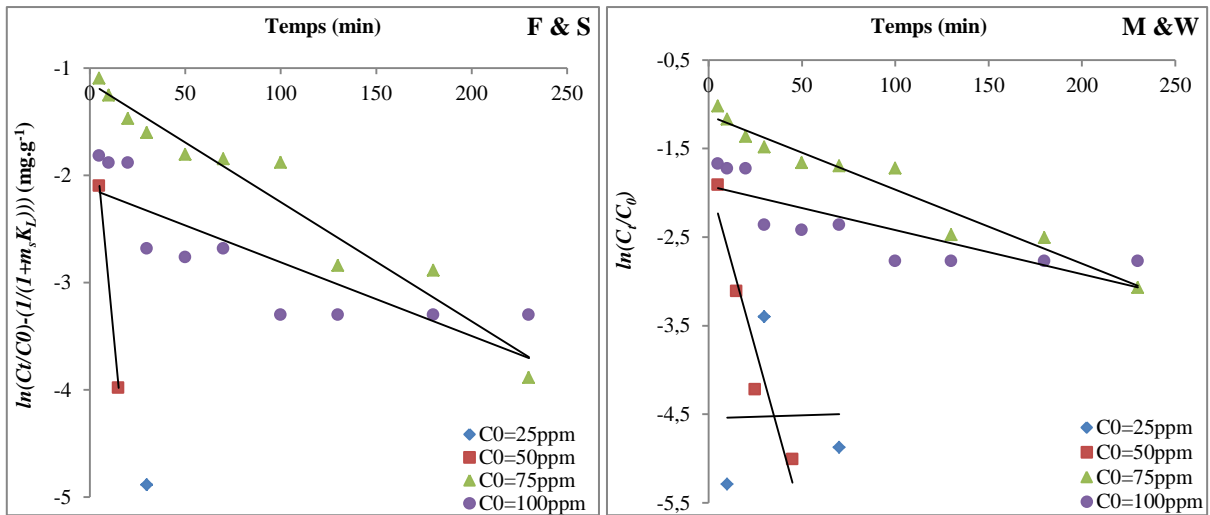
Le modèle de Weber & Morris montre bien la partie linéaire d'après l'allure de l'ensemble de ces courbes obtenues, qui indique les étapes contrôlant la diffusion intraparticulaire du processus d'adsorption. En outre, les droites des courbes ne passent pas par l'origine cela indique que le mécanisme d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel est complexe et à la fois la diffusion intraparticulaire contribue réellement au processus d'adsorption [114, 115]. Selon le tableau II.14 on remarque que les valeurs de l'intersection de l'ordonnée à l'origine ( $C$ ) augmente en fonction de la concentration et de température, ce qui indique que les effets de la résistance de transfert de masse externe sur l'adsorption des ions de plomb étaient progressivement plus élevés. A savoir, une augmentation de la valeur de  $C$  indique l'abondance de soluté adsorbé sur la couche limite [68] ( $C$  est proportionnel à l'effet de la couche limite [31, 50,109]). Par ailleurs, d'autres processus cinétiques d'adsorption peuvent fonctionner simultanément [61]. Nos résultats montrent bien que la diffusion intraparticulaire a été impliquée dans le processus d'adsorption, où elle n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse. Pour confirmer cette explication il faut calculer les valeurs de coefficient de diffusion dans les pores ( $D_{PW.1}$ ,  $D_{PW.2}$  et  $D_{PW.3}$ ), en utilisant les équations (II.13-II.15). D'après les travaux de L.D. Michelson et al. [120] les valeurs de coefficient de diffusion varient entre :

- $[10^{-11} - 10^{-13}]$  reflète la diffusion dans les pores (l'étape limitant la réaction)
- $[10^{-6} - 10^{-8}]$  indique l'implication du film de diffusion.

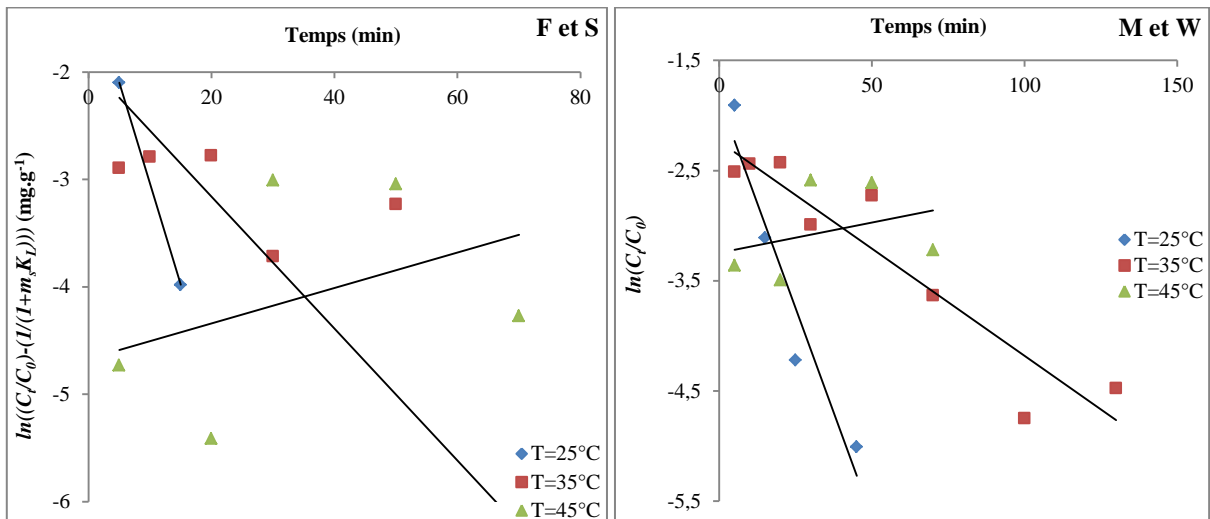
Les résultats obtenus (Tab II.14) montrent que la valeur de  $D_{PW.1}$  diminue avec l'augmentation de la concentration initiale et la température. L'élévation du soluté dans la solution réduit la diffusion des ions métalliques dans la couche limite et améliore la diffusion dans le solide [113]. Selon la grandeur de la valeur de  $D_{PW.1}$  en fonction de la température nous pouvons avoir une idée sur la nature de processus (endothermique ou exothermique) [113, 120], dans notre cas il s'agit d'un processus exothermique. Nous n'avons pas pris en considération les autres coefficients de  $D_{PW.2}$  et  $D_{PW.3}$  parce que le  $D_{PW.1}$  explique mieux

notre phénomène. En ce qui concerne le modèle d'Urano-Tachikawa, ce modèle n'est pas applicable à la diffusion intra-particulaire, il présente une corrélation acceptable mais il ne montre pas les étapes de diffusion par rapport au modèle de Weber & Morris.

*b- Diffusion externe de transfert de masse (diffusion de particule ou de film)*



**Figure II.29:** Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion externe de transfert de masse pour différentes concentrations d'adsorbat



**Figure II.30:** Différents types de régressions linéaires de modèle diffusion externe de transfert de masse pour différentes températures

**Tableau II.15:** Valeurs des paramètres cinétiques de l'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel de modèle diffusion externe de transfert de masse pour les différentes températures et concentrations d'adsorbat

Diffusion de film		Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
		25	50	75	100	25	35	45
M & W	$B_{F.M\&W}$	-0,0192	2,5000	0,1923	0,1538	2,5000	0,5769	-0,1731
	$R^2$	0,0004	0,9255	0,9501	0,6748	0,9255	0,8790	0,1065
F & S	$B_{F.F\&S}$	//	5,8070	0,3746	0,1873	5,8070	1,8730	-0,5620
	$R^2$	//	1,000	0,9480	0,7021	1,000	0,6803	0,1595

Les valeurs obtenues de  $B_{F.M\&W}$  et  $B_{F.F\&S}$  sont inversement proportionnelles à  $C_0$  et  $T$ . l'augmentation de  $C_0$  provoque une faible tendance d'adsorption de Pb (II) qui donne un taux de transfert de masse externe plus lent, nos résultats est en bon accord avec ceux rapportés par Vasudevan et al., Sag, Aktay et Bao-E., Wang et.al., respectivement pour le cadmium, le chrome (VI) et le colorant [115, 121, 122]. L'adsorption de Pb (II) diminue avec l'élévation de  $T$  cela nous laisse à dire que la diffusion de Pb (II) est bien prononcée à basse température.

Selon les valeurs de coefficient de corrélation obtenues par le modèle de Furusawa & Smith sont supérieures par rapport au modèle de Mathews & Weber donc nos résultats sont mieux décrits par le modèle de F&S.

## II.8 Validité des modèles

Afin de déterminer la validité des modèles on utilise différentes formes d'erreurs (Tab II.16), qui est indiqué l'adéquation entre les valeurs de capacité d'adsorption expérimentales et calculées. Par conséquent, la conformité de modèle est meilleur quand le coefficient de corrélation est plus élevé tel que rapporté par Mathialagan et Viraraghavan [123], la faible valeur de l'erreur comme indiqué Tan et al. [124] et en bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés ( $q_{e.exp}$  et  $q_{e.cal}$ ).

### II.8.1 Les différentes formes d'erreurs

Une fonction d'erreur est définie pour permettre l'optimisation du processus afin de déterminer et évaluer l'ajustement de l'équation de modèle. Dans le cadre de travail en cours, nous avons examiné douze formes d'erreurs.

**Tableau II.16:** Différentes formes d'erreurs

Type	Forme	Référence
<b>Ecart-type/formalisée ou norme déviation</b>	$100 \times \sqrt{\frac{\sum  (q_{exp} - q_{cal})/q_{exp} ^2}{n-1}}$	[55, 59, 60, 79, 112, 125]
<b>Erreur des moyennes (APE)</b>	$\frac{\sum_{i=1}^n  (q_{exp} - q_{cal})/q_{exp} }{n} \times 100$	[126-128]
<b>Somme des erreurs (SE%)</b>	$\frac{100}{n-1} \sum \frac{ q_{exp} - q_{cal} }{q_{exp}}$	[35]
<b>Somme carrés des erreurs (SSE %)</b>	$\sqrt{\frac{\sum (q_{exp} - q_{cal})^2}{N}}$	[129]
<b>Ecart-type déviation standard</b>	$100 \sqrt{\frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}}\right)^2}$	[130]
<b>Erreur relative moyenne (MRE)</b>	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \text{abs} \left(\frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}}\right)_i$	[131]
<b>Racine résiduelle erreur quadratique moyenne (RREQM)</b>	$\left[ \sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})^2 / (n-m) \right]^{1/2}$	[131]
<b>Somme carrés des erreurs (ERRSQ)</b>	$\sum_{i=1}^n (q_{cal} - q_{exp})_i^2$	[132, 133]
<b>Fonction hybride d'erreur fractionnaire (HYBRIDE)</b>	$\frac{100}{n-m} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{exp} - q_{cal})_i^2}{q_{exp}} \right]_i$	[132, 133]
<b>% de l'écart-type de déviation de Marquard (MPSD)</b>	$100 \left( \sqrt{\frac{1}{n-m} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{exp} - q_{cal})_i^2}{q_{exp}} \right]_i} \right)$	[132, 133]
<b>Erreur relative moyenne (ARE)</b>	$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(q_{cal} - q_{exp})}{q_{exp}} \right]_i$	[132, 133]
<b>Somme des erreurs absolues (VAE)</b>	$\sum_{i=1}^P  q_{cal} - q_{exp} _i$	[132, 133]

Nous allons vérifier l'application des différentes formes d'erreur (Tab II.16) pour notre modèle cinétique choisi (type VIII de PSO). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

**Tableau II.17:** Valeurs des erreurs calculées d'après les différents types des formes erreurs

Type	Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50 ppm		
	25	50	75	100	25	35	45
<b>1</b>	1,2577	6,6238	26,9208	9,3298	6,6238	6,8274	4,8285
<b>2</b>	0,5998	3,0844	20,6973	6,2874	3,0844	5,3782	3,3446
<b>3</b>	0,6664	3,4700	22,9971	6,9860	3,4700	6,1465	3,7162
<b>4</b>	7,2263	67,2655	338,9825	182,5239	67,2655	73,5427	53,6321
<b>5</b>	1,3339	7,0812	28,5538	9,8957	7,0812	7,3744	5,1214
<b>6</b>	0,5998	3,0844	20,6973	6,2874	3,0844	5,3782	3,3446
<b>7</b>	0,0808	0,7627	3,7899	2,0407	0,7627	0,8492	0,5996
<b>8</b>	0,0522	4,0722	114,9091	33,3150	4,0722	4,3268	2,8764
<b>9</b>	0,1078	5,3974	107,7369	20,1854	5,3974	6,2616	3,0704
<b>10</b>	3,2828	23,2322	103,7964	44,9281	23,2322	25,0232	17,5225
<b>11</b>	0,5998	3,0844	20,6973	6,2874	3,0844	5,3782	3,3446
<b>12</b>	0,3667	3,1052	28,6735	13,2491	3,1052	4,9891	3,9614

Nous constatons après le traitement de résultats expérimentaux par les différents types des formes d'erreurs, que le meilleur type est de la racine résiduelle erreur quadratique moyenne (RREQM), ou nous remarquons que la valeur d'erreur est minimale pour les différents paramètres (concentration et température) par rapport aux autres.

**Tableau II.18** Récapitulatif de meilleur type des différents modèles cinétiques

Modèle			Concentration (ppm) à 25 °C				Température (°C) à 50ppm		
			25	50	75	100	25	35	45
	Type	$q_{e.exp}$	6,2500	12,5000	17,0000	23,4200	12,5000	12,3000	12,5000
		$C_e$	0	0	7	6,32	0	0,8	0
PO	II	$k_1$	-0,0006	0,0760	0,0084	0,0050	0,0760	0,0195	-0,0055
		$R^2$	0,0004	0,9255	0,9501	0,6748	0,9255	0,8790	0,1065
	III	$k_1$	-0,0007	0,0760	0,0083	0,0051	0,0760	0,0196	-0,0055
		$R^2$	0,0004	0,9255	0,9501	0,6748	0,9255	0,8790	0,1065
	IV	$k_1$	-0,0007	0,0760	0,0083	0,0051	0,0760	0,0196	-0,0055
		$C_e$	0,2661	7,8596	24,3164	14,6251	7,8596	5,3543	1,9485
$R^2$		7,8596	0,9255	0,9501	0,6748	0,9255	0,8790	0,1065	
PPO	III	$k'_1$	-0,0006	0,0760	0,0117	0,0259	0,0760	0,0254	-0,0055
		$t_{1/2}$	-1155,2453	9,1203	59,2433	26,7624	9,1203	27,2892	-126,0268
		$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
	IV	$k'_1$	-0,0007	0,0760	0,0117	0,0260	0,0760	0,0256	-0,0055
		$t_{1/2}$	-990,2102	9,1203	5,2433	26,6595	9,1203	27,0761	-126,0268
		$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065
	V	$k'_1$	-0,0006	0,0760	0,0117	0,0259	0,0760	0,0254	-0,0055
		$t_{1/2}$	-1155,2453	9,1203	59,2433	26,7624	9,1203	27,2892	-126,0268
		$R^2$	0,0004	0,9255	0,8258	0,7098	0,9255	0,7302	0,1065

SO	III	$k_2$	-0,0239	0,0742	0,001	0,0005	0,0742	0,0158	-0,0026
		$R^2$	0,0467	0,979	0,8993	0,7427	0,979	0,7779	0,1414
	IV	$k_2$	-0,0239	0,0742	0,001	0,0005	0,0742	0,0158	-0,0026
		$C_0$	0,1767	-2,2873	46,7290	14,2045	-2,2873	-24,1546	1,8308
		$R^2$	0,0467	0,979	0,8993	0,7427	0,979	0,7779	0,1414
PSO	VIII	$k'_2$	23,6407	23,4192	2,4038	13,6240	23,4192	8,4531	8,0450
		$q_{e.cal}$	6,2578	12,5470	18,0180	23,6407	12,5470	12,4688	12,5786
		$h \cdot 10^{-3}$	0,9258	3,6868	0,7804	7,6142	3,6868	1,3142	1,2729
		$C_e$	0	0	2,928	5,4372	0	0,1248	0
		$R^2$	1	1	0,9964	0,9999	1	0,9996	0,9997
		$\Delta q$	0,0808	0,7627	3,7899	2,0407	0,7627	0,8492	0,5996
Elovich	II	$\alpha$	//	$3,6767 \cdot 10^{11}$	421,9509	$1,9977 \cdot 10^8$	$3,6767 \cdot 10^{11}$	$1,1462 \cdot 10^{15}$	$4,2601 \cdot 10^{50}$
		$\beta$	0,0087	0,4109	1,4725	0,9727	0,4109	0,3199	0,1031
		$R^2$	0,0283	0,7121	0,9576	0,8669	0,7121	0,7655	0,1174
	III	$\alpha$	//	$6,2077 \cdot 10^{10}$	914,8977	$1,8901 \cdot 10^8$	$6,2077 \cdot 10^{10}$	$1,1730 \cdot 10^{14}$	$4,5283 \cdot 10^{48}$
		$\beta$	114,9425	2,4337	0,6791	1,0281	2,4337	3,1260	9,6993
		$R^2$	0,0283	0,7121	0,9576	0,8669	0,7121	0,7655	0,1174
Intra-particulaire	Etape I	$D_{PW.1} \cdot 10^8$	1,1250	0,0865	0,0433	0,0562	0,0865	0,0562	0,0562
		$k_w$	0,0016	0,6189	0,773	0,1087	0,6189	-0,0366	0,0036
		$C$	6,2342	9,3422	10,373	20,102	9,3422	11,5500	12,2170
		$D_{PW.2} \cdot 10^{16}$	0,0188	555,2000	470,8500	4,8302	555,2000	1,9458	0,018840
		$D_{PW.3} \cdot 10^6$	103,1100	1351,0000	1296,4000	412,6000	1351,0000	//	103,1100

Diffusion de film	W & M	Etape II	$R^2$	0,0097	0,9593	0,9864	0,6602	0,9593	0,7610	0,0003
			$k_w$	0,0588	0,0264	0,0745	0,0031	0,0264	-0,1195	0,1479
			$C$	5,7545	12,256	14,664	22,665	12,2560	12,5270	10,6820
			$D_{PW.2} \cdot 10^{16}$	20,9330	0,8373	4,0744	0,0037	0,8373	21,6200	32,7080
			$D_{PW.3} \cdot 10^6$	595,3100	266,2300	395,4100	68,7670	266,2300	//	1570,0000
		$R^2$	0,6011	0,6939	0,9739	0,0035	0,6939	1	0,7361	
		$k_w$	$-4 \cdot 10^{-15}$	0	0,1847	$-1 \cdot 10^{-14}$	0	0,0641	$-7 \cdot 10^{-15}$	
		$C$	6,25	12,5	14,959	23,429	12,5	11,6710	12,5	
		$D_{PW.2} \cdot 10^{16}$	0	0	27,1910	0	0	6,5399	0	
		$D_{PW.3} \cdot 10^6$	0	0	635,5400	0	0	445,0700	0	
	$R^2$	//	//	0,77	//	0	0,6597	0		
	F & S	$B_{F.F\&S}$	//	5,8070	0,3746	0,1873	5,8070	1,8730	-0,5620	
		$R^2$	//	1,000	0,9480	0,7021	1,000	0,6803	0,1595	

Par conséquent, on peut dire que le système d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel étudié confirme mieux le modèle de pseudo-second ordre de type VIII en raison de la valeur élevée de coefficient de corrélation ( $R^2$ ), faible valeur de l'erreur et en bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés ( $q_{e.exp}$  et  $q_{e.cal}$ ). La plupart des systèmes d'adsorption sont décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre [83]. L'explication du mécanisme associé à l'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel à une échelle de temps est un processus chimique qui est basé sur l'hypothèse de l'étape cinétiquement déterminante, donc elle peut être une chimisorption impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre adsorbat-adsorbant [47, 120, 123, 124, 134-137]. Ainsi que le modèle d'Eloviche confirme aussi que ce processus est une chimisorption.

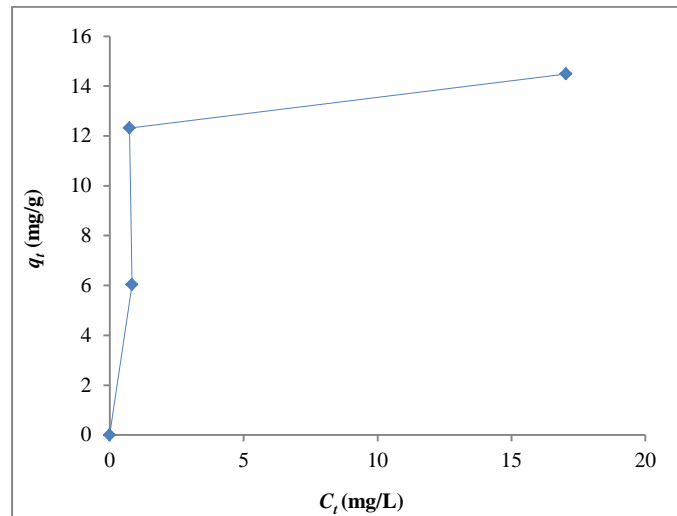
Les valeurs de  $R^2$ , obtenues à partir de modèle cinétique de diffusion intra-particules sont inférieures à celles du pseudo-second ordre, mais il indique que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion interne au début de l'immobilisation des ions de plomb qui pourraient diffuser plus facilement et transporter à l'intérieur du phosphate naturel.

Les modèles de diffusion de film (M&W et F&S) montrent que le taux de transfert de masse externe est plus lent à concentration initiale des ions de plomb élevée et plus rapidement à des températures plus basses.

Selon le coefficient de transport de deux modèles de diffusion (externe et interne) on remarque que le transport externe est supérieur à celle interne ( $B_F > D_p$ ). Dans ce cas le taux est régi par la diffusion de film.

## II Etude isotherme

Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour décrire une relation entre la concentration en solution aqueuse et la quantité fixée sur l'adsorbant lorsque les deux phases sont en équilibre. La figure II.31 montre l'isotherme d'adsorption des ions de plomb à partir de solution aqueuse sur le phosphate naturel à 25°C.



**Figure II.31:** Isotherme d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel

L'isotherme d'adsorption obtenue a été analysée à l'aide deux modèles

### II.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir [138], est basée sur l'hypothèse que l'adsorption maximale correspond à une monocouche saturée de molécules d'adsorbant sur la surface d'adsorbant qui suppose une surface d'adsorption homogène avec une énergie de liaison constante. Il n'y a pas de transmigration d'adsorbant dans le plan de la surface d'adsorption [32, 35, 55, 71, 139]. Equation d'isotherme de Langmuir est présentée sous la forme suivante:

$$q_t = \frac{K_L q_{max} C_t}{1 + K_L C_t} \quad (\text{II. 22})$$

La forme linéaire de l'équation d'isotherme de Langmuir est représentée comme suit

$$\frac{C_t}{q_t} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{C_t}{q_{max}} \quad (\text{II. 23})$$

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes de paramètre de séparation dimension  $R_L$ , qui est indicative de la forme de l'isotherme qui prédit si un système d'adsorption est «favorable» ou «défavorable» [140]. Les valeurs de  $R_L$  vont dire si l'adsorption est défavorable ( $R_L > 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), ou irréversible ( $R_L = 0$ ) [32, 35].  $R_L$  étant donné par l'équation suivante

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II. 24})$$

## II.2 Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [141] est une équation empirique basée sur une surface hétérogène. Une bonne représentation de cette équation indique l'adsorption multicouche [32, 35, 55, 61, 71, 139] et représentée sous forme suivante :

$$q_t = K_F C_t^{1/n} \quad (\text{II. 25})$$

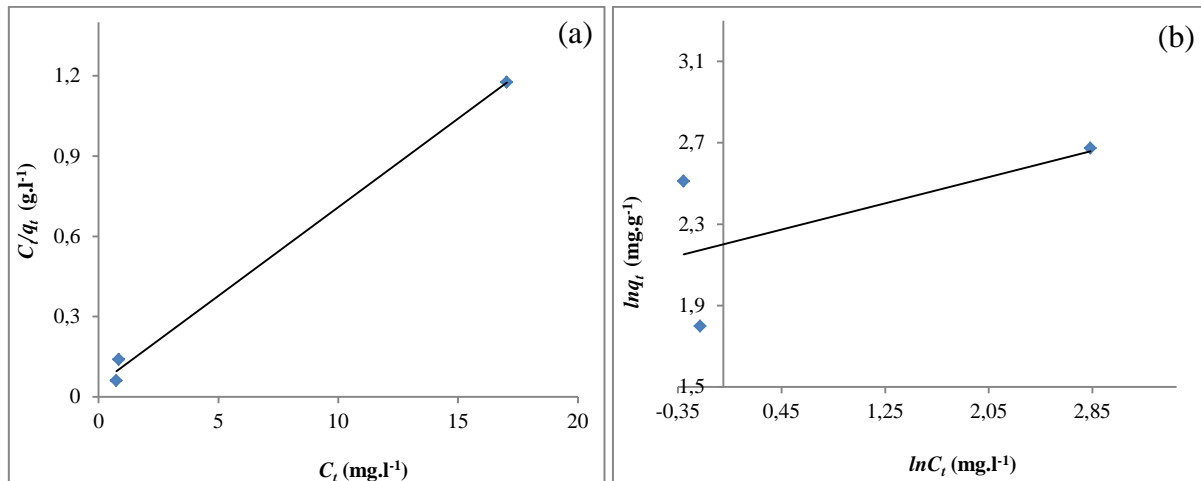
La forme linéaire de l'équation de Freundlich est

$$\ln q_t = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_t \quad (\text{II. 26})$$

$K_F$  peut être défini comme le coefficient d'adsorption de distribution et représente la quantité d'ion adsorbée sur l'adsorbant pour une concentration à l'équilibre. La pente de  $1/n$ , compris entre 0 et 1, est une mesure de l'intensité d'adsorption ou de l'hétérogénéité de surface, de plus en plus hétérogène que sa valeur se rapproche de zéro. En principe, l'équation de Freundlich est une approche empirique pour adsorbant avec une surface d'adsorption très inégale, et est applicable à l'adsorption de solutés simples dans une plage de concentration fixe [142].

## II.3 Discussion

Les constantes des équations des différents modèles d'isotherme d'adsorption ont été calculées par régressions linéaires (Fig II.32) et sont résumées dans le tableau II.19. D'après le tableau II.19 on constate que le coefficient de corrélation de modèle de Langmuir est supérieur à celle de Freundlich, les valeurs de  $R_L$  obtenues à des concentrations initiales de 25, 50 et 75 mg.L<sup>-1</sup> sont respectivement de 0,0277, 0,0140 et 0,0094, implique que l'adsorption est favorable. Ces valeurs montrent que l'adsorption des ions de plomb était plus favorable à la concentration plus élevée que  $R_L$  plus faible, qui est en raison de l'effet du phénomène de sorption de diffusion dans les pores [140] et la valeur de  $1/n$ , supérieure à l'unité veut dire que l'adsorption est défavorable. Par conséquent, on peut dire que le système d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel étudié confirme mieux le modèle de Langmuir en raison de la valeur élevée de coefficient de corrélation.



**Figure II.32:** Transformée linéaire de l'équation de l'isotherme de Langmuir (a) et Freundlich (b)

**Tableau II.19:** Valeurs des paramètres d'isotherme d'adsorption des ions de plomb par le phosphate naturel à 25 °C

Modèle					
Langmuir			Freundlich		
$q_{max}$	$K_L$	$R^2$	$1/n$	$K_F$	$R^2$
15,1515	1,4042	0,9960	2,3510	0,0092	0,3780

### III. Etude thermodynamique

Les grandeurs de différents paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ ) de la sorption sont utiles pour définir la nature de processus (endothermique ou exothermique et spontanéité). Les paramètres peuvent être calculés à partir de l'équation suivantes (Tab II.20) [11, 65, 143] :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (\text{II. 27})$$

La valeur de  $\Delta H^0$  est calculée à partir de la pente de la variation linéaire de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  (Fig II.33) :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{Constant} \quad (\text{II. 28})$$

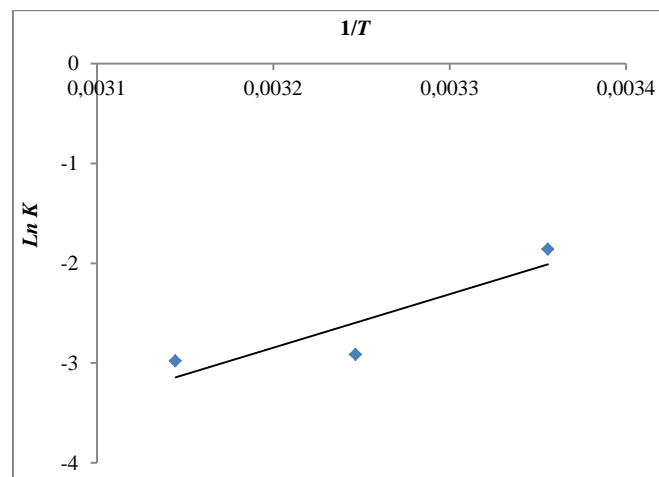
Les valeurs de  $\Delta S^0$  ont été calculées à partir de:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (\text{II. 29})$$

L'adsorption des ions de plomb n'augmente pas avec la température ( $\Delta H^0 < 0$ ) cela confirme que le processus est exothermique. Les différentes valeurs de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  obtenues aux différentes températures montrent la spontanéité de procédé [35, 137]. Les valeurs de la variation de l'entropie ( $\Delta S^0 < 0$ ) signifient qu'il existe une diminution de désordre à l'interface de PN-Pb, [144] ce qu'indique une distribution beaucoup plus chaotique par rapport à l'état relativement ordonné de la phase solide (surface d'adsorbant) [137].

**Tableau II.20:** Valeurs de paramètre thermodynamique pour l'équilibre de sorption des ions de plomb sur le PN.

$\Delta H^0$ kj.mol <sup>-1</sup>	$\Delta S^0$ kj.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^0$ kj.mol <sup>-1</sup>		
		298 K	308 K	318 K
-63,12	-0,16	-14,11	-14,67	-15,23



**Figure II.33:** Courbe d'isostère  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption d'ion de Pb (II) sur PN.

#### IV Comparaison des résultats avec d'autres études

Afin d'évaluer la performance du phosphate naturel pour l'élimination des ions de plomb à partir d'une solution aqueuse. Nous avons comparé nos résultats avec d'autres

phosphates provenant de différentes sources (Tab. II.21). La capacité d'adsorption de PN est comparable aux autres adsorbants disponibles.

**Tableau II.21:** Comparaison de la capacité d'adsorption des ions de plomb sur différents phosphates naturels.

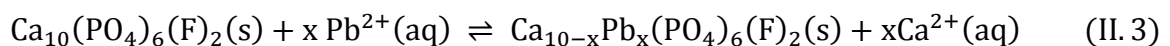
Phosphate naturel	$q$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Références
Algérie	12,5	Ce travail
Turquie	200	12
Tunisie	12,78	14
Maroc	115	25
Inde	9,976	145

## V Mécanisme d'adsorption

Suite aux résultats de cette étude relative aux simulations mathématiques (cinétique, isotherme et thermodynamique), nous proposons un mécanisme éventuel de la fixation des ions de plomb au cours du processus d'adsorption par le phosphate naturel de Djebel Onk (Tebessa).

Comme nous l'avons déjà signalé, que les mécanismes possibles pour la rétention des ions de Pb (II) par les minéraux phosphatés inclus: (1) substitution de Pb (II) avec le calcium, (2) dissolution-précipitation et (3) complexation à la surface de PN. Cependant, il est difficile de quantifier la contribution relative de chaque mécanisme responsable de l'enlèvement de métal il est apparaît que les trois mécanismes peuvent être déroulés ensemble.

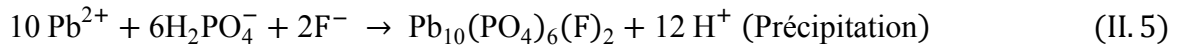
Ce qui concerne notre travail, le mécanisme de substitution des ions est prédominant selon l'équation chimique suivante:



Lorsque la totalité du calcium est remplacé par le plomb, on parle alors de fluopyromophyte  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$ .

Le second mécanisme de dissolution-précipitation peut avoir une contribution partiellement puisque nos expériences ont été réalisées dans un intervalle de pH entre 5 et 6, afin d'éviter le phénomène de dissolution et précipitation de l'hydroxyde au cours du processus d'adsorption

et la solubilité de fluorapatite est faible dans cet intervalle. Ce mécanisme d'élimination des ions Pb (II) par PN se déroule selon deux processus: la dissolution de fluorapatite suivie par la précipitation d'un phosphate de plomb (fluopyromorphite)  $Pb_{10}(PO_4)_6(F)_2$  selon les deux équations suivantes :



Les apatites présentent à sa surface des sites réactionnels de nature différente, qui peuvent être attribués au mécanisme de complexation. Dans notre cas nous avons réalisé nos essais à un pH contrôlé (5 à 6). Donc la contribution de mécanisme de la complexation n'intervient pas.

## VI Conclusion

Les résultats que nous avons obtenus au cours de cette étude des simulations mathématiques relative à l'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel Algérien nous permettent de conclure que:

- Equilibre adsorbant-adsorbat a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre à différentes températures et concentration;
- Système d'adsorption suit le modèle de Langmuir (monocouche);
- Nature d'adsorption, exothermique et spontané;
- Capacité ultime d'adsorption pour une concentration initiale de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  est égale à  $12,50 \text{ mg.g}^{-1}$ ;
- Mécanisme d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel peut être favorisé par une substitution.

# Références bibliographiques

- [1] Gulbrandsen. R. A., 1966. Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation, *Geochimica & Cosmochimica Acta*, Vol. 30, 769-778.
- [2] Montel. G., 1980. Mineral Cristallog, *Bull Soc Fr*, Vol. 94, 300.
- [3] EL Asri. S., 2009. Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales, Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal.
- [4] Berry. E. E., 1967. The structure and composition of some calcium-deficient apatites, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 29, 317-327.
- [5] Monma. H., Ueno. S., Kanazawa. T., 1981. Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 31, 15.
- [6] Mazelsky. R., Ohlmann. R. C., Steinbrugge. K., 1968. J. Electrochem. *Society Solid State Science*, Vol. 115, 68.
- [7] Bezzi. N., Aïfa. T., Hamoudi. S., Merabet. D., 2012. Trace elements of kef es sennoun natural phosphate (djebel onk, algeria) and how they affect the various mineralurgic modes of treatment, *Procedia Engineering*, Vol. 42, 1915 – 1927.
- [8] Halcomb. D.W., Young. R.A., 1980. Thermal decomposition of human tooth enamel, *Calcified Tissue International*, Vol. 31, 189–201.
- [9] Benbow. J., 1993. Paste flew and extrusion, Oxford university press inc New York.
- [10] Soejoko. D.S., Tjia. M.O., 2002. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction study on the morphological variations of carbonate and phosphate compounds in giant prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) skeletons during its moulting period, *Journal of Materials Science*, Vol. 38, 2087–2093.
- [11] Mouflih. M., Aklil. A., Sebti. S., 2005. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B119, 183–188.
- [12] Keleş. E., Kadir. Ö. A., Yörük. S., 2010. Removal of  $Pb^{2+}$  from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade), *Desalination*, Vol. 253, 124–128.
- [13] Kandori. K., Horigami. N., Yasukawa. A., Ishikawa. T., 1997. Texture and formation mechanism of fibrous calcium hydroxyapatite particles prepared by decomposition of calcium-EDTA chelates, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, 1157–1164.
- [14] Elouear. Z., Bouzid. J., Boujelben. A., Feki. M., Jamoussi. F., Montiel. A., 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, 412–420.
- [15] Sarioglu. M., Atay. U. A., Cebeci. Y., 2005. Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, *Desalination*, Vol. 181, 303-311.

- [16] Marchat. D., 2005. Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique étude cinétique et thermodynamique, Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [17] Jenkins. R., Snyder. R. L., 1996. Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, Willey-Interscience Nez York.
- [18] Frédéric. C., 2006. Déphosphoration des effluents : précipitation et valorisation du phosphore, docteur de l'institut national Polytechnique de Toulouse France.
- [19] Joseph Goldstein, 1992. Vol. 92.
- [20] Brunauer. S., Emmet. P. H., Teller. E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, 309-19.
- [21] Meziani. M.J., Zajac. J., Jones. D.J., Partyka. S., Rozière. J., Auroux. A., 2000. Number and strength of surface acidic site on porous aluminosilicates of the MCM-41 type inferred from a combined microcalorimetric and adsorption study, *Langmuir*, Vol. 16, 2262- 2268.
- [22] Jones. D. J., Aptel. G., Brandhorst. M., Jacquin. M., Jimenez-Jimenez. J., Jimenez-Lopez. A., Maireles-Torres. P., Piwonski. I., Rodrigues-Castellon. E., Zajac. J. & Roziere. J., 2000. High Surface Area Mesoporous Titanium Phosphate: Synthesis and Surface Acidity Determination, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 10 (8), 1957-1963.
- [23] Mathieu. C., Pieltain. F., 2003. Analyse chimique des sol, Méthodes choisies, Edition TEC et DOC Paris.
- [24] Trivedi. P., Axe. L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, 2215–2223.
- [25] Mouflih. M., Aklil. A., Jahroud. N., Gourai. M., Sebti. S., 2006. Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, *Hydrometallurgy*, Vol. 81, 219–225.
- [26] EL Hammari. L., 2007. Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques: structure et processus d'adsorption, thèse de doctorat, Université Mohammed V- Agdal.
- [27] Romero-Gonzalez. M. E., Williams. C. J., Gardiner P. H. E., 2001. Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste, *Environmental Science & Technology*, Vol. 35, 3025–3030.
- [28] Crist. R. H., Martin. R. J., Crist. D. R., 1999. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids, *Environmental Science & Technology*, Vol. 33, 2252–2256.
- [29] Weng. C. H., 2004. Modeling Pb (II) adsorption onto sandy loam soil, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 272 (2), 262-270.

- [30] Singh. N., & Gadi. R., 2012. Studies on biosorption of Pb (II) by the nonliving biomasses of *Pseudomonas oleovorans* and *Brevundimonas vesicularis* and its removal from wastewater samples, *European Journal of Scientific Research*, Vol. 69 (2), 279-289.
- [31] Liu. L., Liu. J., Hongping. L., Zhang. H. & Zhang. H., 2012. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead (II) biosorption on sesame leaf, *Bioresources*, Vol. 7 (3), 3555-3572.
- [32] Sari. A., Tuzen. M., Citak. D. & Soylak. M., 2007. Adsorption characteristics of Cu (II) and Pb (II) onto expanded perlite from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148 (1-2), 387-394.
- [33] Ghodbane. I., Nouri. L., Hamdaoui. O., Chiha. M., 2008. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 152, 148–158.
- [34] Unuabonah. E. I., Adebowale. K. O., Olu-Owolabi. B. I., 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, 386–395.
- [35] Futralan. C. M., Kan. C. C., Dalida. M. L., Hsien. K. J., Pascua. C., Wan. M. W., 2011. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83, 528–536.
- [36] Hamdaoui. O., Saoudi. F., Chiha. M, Naffrechoux. E., 2008. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 143, 73–84.
- [37] Lian. L., Guo. L., Guo. C., 2009. Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, 126–131.
- [38] Fu. D., Zhang. Y, Lv. F., Chu. P. K., Shang. J., 2012. Removal of organic materials from TNT red water by Bamboo Charcoal adsorption, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 193-194, 39–49.
- [39] Aklil. A., Mouflih. M., Sebti. S., 2004. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A112, 183–190.
- [40] Celik. M. S., Yoon. R. H., 1991. Adsorption of Poly(oxyethylene)-nonylphenol homologues on a low-ash coal, *Langmuir*, Vol. 7, 79–86.
- [41] Krishna. B. S., Murty. D. S. R., Prakash B. S. J., 2000. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactantmodified montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 229, 230–236.
- [42] Scheckel. K. G., Sparks. D. L., 2001. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral–water interface, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 65, 719–728.

- [43] Kara. M., Yuzer. H., Sabah. E., Celik. M. S., 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, Vol. 37, 224–232.
- [44] Yavuz. O., Altunkaynak. Y., Guzel. F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, Vol. 37, 948–952.
- [45] Lazaridis. N. K., Asouhidou. D. D., 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO<sub>3</sub> hydrotalcite, *Water Research*, Vol. 37, 2875–2882.
- [46] Bhattacharyya. K. G., Gupta. S. S., 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe (III), Co (II) and Ni (II) in aqueous medium, *Applied Clay Science*, Vol. 41, 1–9.
- [47] Akbar. A., Sinegani. S., Sedri. S., 2011. Effects of sterilization and temperature on The decrease kinetic of phosphorus Bioavailability in two different soil types, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, Vol. 11 (2), 109- 122.
- [48] Vila. M., Sánchez-Salcedo. S., Cicuéndez. M., Izquierdo-Barba. I., Vallet-Regí. M., 2011. Novel biopolymer-coated hydroxyapatite foams for removing heavy-metals from polluted water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 192, 71–77.
- [49] Owabor. C. N., Agarry. S. E., Ayodele. B. V., Udeh. I. S., Ehiosun. E., 2013. Comparative Study of the Adsorption and Desorption Behavior of Single and Multi-Ring Aromatics in Sediment Fractions, *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 3, 67-73.
- [50] Kannan. N., Sundaram. M. M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments*, Vol. 51, 25–40.
- [51] Payne. K. B., Tarek. M. A. F., 2004. Adsorption of Divalent Lead Ions by Zeolites and Activated Carbon: Effects of pH, Temperature, and Ionic Strength, *Journal of Environmental Science And Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol. A39 (9), 2275–2291.
- [52] Lagergren. S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Vol. 24, 1–39.
- [53] Lian. L., Guo. L., Wang. A., 2009. Use of CaCl<sub>2</sub> modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions, *Desalination*, Vol. 249, 797–801.
- [54] Sheha. R. R., 2007. Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310, 18–26.
- [55] Bouberka. Z., Khenifi. A., Ait. M. H., Haddou. B., Belkaid. N., Bettahar. N., derriche. Z., 2009. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated

aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 162, 378–385.

[56] Eren. Z., Acar. F. N., 2006. Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies, *Desalination*, Vol. 194, 1–10.

[57] Li. Q., Yue. Q. Y., Sun. H. J., Su. Y., Gao. B. Y., 2010. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite, *Journal of Environmental Management*, Vol. 91, 1601-1611.

[58] Shakir. K., Ghoneimy. H. F., Elkafrawy. A. F., Beheir. S. G., Refaat. M., 2008. Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 150, 765–773.

[59] Gok. O., Ozcan. A., Erdem. B., Ozcan. A. S., 2008. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, Vol. 317, 174–185.

[60] Erdem. B., Özcan. A., Gök. Ö., Özcan. A. S., 2009. Immobilization of 2,2-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, 418–426.

[61] Li. Q., Yue. Q. Y., Su. Y., Gao. B. Y., Fu. L., 2007. Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, 370–380.

[62] Khenifi. A., Bouberka. Z., Bentaleb. K., Hamani. H., Derriche. Z., 2009. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, 345–354.

[63] Bouberka. Z., Khenifi. A., Benderdouche. N., Derriche. Z., 2006. Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B133, 154–161

[64] Bhattacharyya. K. G., Sharma. A., 2004. Azadirachta indica leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions, *Journal of Environmental Management*, Vol. 71, 217–229.

[65] Li. X., Zheng. W., Wang. D., Yang. Q., Cao. J., Shen. T., Zeng. G., Yue. X., 2010. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption onto modified areca waste: Kinetic and thermodynamic studies, *Desalination*, Vol. 258, 148–153.

[66] Bellir. K., Bencheikh. L. M., Meniai. A. H., Gherbi. N., 2005. Study of the retention of heavy metals by natural material used as liners in landfills, *Desalination*, Vol. 185, 111–119.

- [67] Namasivayam. C., Sangeetha. D., 2004. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, 359–365.
- [68] Eren. E., 2009. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, 88–93.
- [69] Sljivic. M., Smiciklas. I., Plecas. I., Mitric. M., 2009. The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu<sup>2+</sup> ions, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 148, 80–88.
- [70] Houas. A., Bakir. I., Ksibi. M., Elaloui. E., 1999. Etude de l'élimination de bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA40, *Journal de chimie physique*, Vol. 96, 479–486.
- [71] Yu. Y., Zhuang. Y. Y., Wang. Z. H., 2001. Adsorption of Water-Soluble Dye onto Functionalized Resin, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 242, 288–293.
- [72] Lyubchik. S. I., Lyubchik. A. I., Galushko. O. L., Tikhonova. L. P., Vital. J., Fonseca. I. M., Lyubchik. S. B., 2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 242, 151–158.
- [73] Raji. C., Anirudhan. T. S., 1998. batch Cr(VI) removal by polyacrylamidegrafted sawdust: kinetics and thermodynamics, *Water Research*, Vol. 32 (12) 3772–3780.
- [74] Chaturvedi. P. K., Seth. C. S., Misra. V., 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite), *Chemosphere*, Vol. 64, 1109–1114.
- [75] Azizian. S., 2004. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 276, 47–52.
- [76] Özacar. M., Sengil. I. A., 2004. Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, Vol. 242, 105–113.
- [77] Ho. Y. S., 2006. Review of second-order models for adsorption systems, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B136, 681–689.
- [78] Hou. M. F., Ma. C. X., Zhang. W. D., Tang. X. Y., Fan. Y. N., Wan. H. F., 2011. Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, 1118–1123.
- [79] Lin. J. X., Wang. L., 2009. Comment on Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.172, 516–517.

- [80] Ghodbane. I., Hamdaoui. O., 2008. Removal of mercury(II) from aqueous media using eucalyptus bark: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 160, 301–309.
- [81] Blanchard. G., Maunaye. M., Martin. G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Research*, Vol. 18, 1501–1507.
- [82] Ho. Y.S., 1995. Adsorption of Heavy Metals from Waste Streams by Peat Dissertation, thèse de Doctorat, University of Birmingham, Birmingham.
- [83] Ho. Y.S., McKay. G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, Vol. 34, 451–465.
- [84] Ho. Y. S., McKay. G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Research*, Vol. 34, 735-742.
- [85] Yan. L. G., Xu. Y. Y., Yu. H. Q., Xin. X. D., Wei. Q., Du. B., 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron–aluminum pillared bentonites, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, 244–250.
- [86] Ho. Y. S., Mckay. G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents, *Process Biochemistry*, Vol. 38, 1047-1061.
- [87] Özcan. A. S., Erdem. B., Özcan. A., 2004. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, 44–54.
- [88] Prasad. M., Xu. H. Y., Saxena. S., 2008. Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, 221–229.
- [89] Chaturvedi. P. K., Seth. C. S., Misra. V., 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite), *Chemosphere*, Vol. 64, 1109–1114.
- [90] Gu. L., Xu. J., Lv. L., Liu. B., Zhang. H., Yu. X., Luo. Z., 2011. Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite, *Desalination*, Vol. 269, 206–213.
- [91] Low. K.S., Lee. C.K., Liew. S.C., 2000. Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain, *Process Biochemistry*, Vol. 36, 59-64.
- [92] Ho. Y.S., Wang. C.C., 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, Vol. 39, 759–763.
- [93] McIntock. I.S., 1967. The Elovich equation in chemisorption kinetics, *Nature*, Vol. 216, 1204–1205.
- [94] Bhattacharyya. K.G., Sharma. A., 2004. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B 113, 97–109.

- [95] Sparks. D.L., 1986. Kinetics of Reaction in Pure and Mixed Systems, *Soil Physical Chemistry*, Vol. 12–18.
- [96] Annadurai. G., Juang. R.S., Lee. D.J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 92, 263–274.
- [97] Atkinson. R.J., Hingston. F.J., Posner. A.M., Quirk. J.P., 1970. Elovich equation for the kinetics of isotope exchange reactions at solid–liquid interfaces, *Nature*, Vol. 226, 148–149.
- [98] Chien. S.H., Clayton. W.R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 44, 265–268.
- [99] Ho. Y.S., McKay. G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 76B, 332–340.
- [100] Cheung. C.W., Porter. J.F., McKay. G., 2001. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char, *Water Research*, Vol. 35, 605–612.
- [101] Sag. Y., Aktay. Y., 2002. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 12, 143–153.
- [102] Boyd. G. E, Adamson. A. W, Mayers. L. S. 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solution by organic zeolites. II. Kinetics, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 69, 28–36.
- [103] Reichenberg. D., 1953. Properties of Ion-exchange resin in relation to their structure. III. Kinetics of exchange, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 75, 589.
- [104] Mohan. D., Singh. K. P., 2002. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasseFan agricultural waste, *Water Research*, Vol. 36, 2304–2318.
- [105] Mohan. D., Gupta. V. K., Srivastava. S. K., Chander. S., 2001. Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste material, *Colloids and Surfaces A*, Vol. 177, 169–81.
- [106] Anirudhan. T.S., Suchithra. P.S., Rijith. S., 2008. Amine–modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 326, 147–156.
- [107] Jansson. C. M., Guibal. E., Roussy. J., Delanghe. B., Le Cloirec. P., 1996. Vanadium (IV) Sorption By Chitosan: Kinetics And Equilibrium, *Water Research*, Vol. 30 (2), 465-475.
- [108] Li. Q., Yue. Q. Y., Su. Y., Gao. B. Y., Li. J., 2009. Two-step kinetic study on the adsorption and desorption of reactive dyes at cationic polymer/bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 165, 1170–1178.

- [109] Doggan. M., Alkan. M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemosphere*, Vol. 50, 517–528.
- [110] Freitas. O. M. M., Martins. R. J.E., Delerue. M. C. M., Boaventura. R. A. R., 2008. Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: Kinetic modeling, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 153, 493–501.
- [111] Yous. R., Mohellebi. F., Simultaneous biosorption of Ni<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solutions by streptomyces rimosus biomass, 2<sup>nd</sup> international conference on energy conversion and conservation.
- [112] Anirudhan. T. S., Sreekumari. S. S., Bringle. C. D., 2009. Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith, *Springer Science+Business Media, LLC 2009 (Adsorption)*, Vol. 15, 439–451.
- [113] Manohar. D.M., Noeline. B.F., Anirudhan. T.S., 2006. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase, *Applied Clay Science*, Vol. 31, 194–206.
- [114] Wang. B. E., Hu. Y. Y., Xie. L., Peng. K., 2008. Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads, *Bioresource Technology*, Vol. 99, 794–800.
- [115] Ozer. A., Akkaya. G., Turabik. M., 2005. The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: The application of nonlinear regression analysis to dye biosorption, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 112, 181–190.
- [116] Choy. K. K. H., McKay. G., Porter. J. F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon resources, *Conservation and Recycling*, Vol. 27, 57–71.
- [117] Panday. K. K., Prasad. G., Singh. V. N., 1986. Use of wollastonite for the treatment of Cu(II) rich effluents, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 27, 287–296.
- [118] Singh. K. K., Rastogi. R., Hasan. S. H., 2005. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste ‘rice polish’, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A121, 51-58.
- [119] Choy. K. K. H., Ko. D. C. K., Cheung. C. W., Porter. J. F., McKay. G., 2004. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 271, 284–295.
- [120] Michelson. L. D., Gideon. P. G., Pace. E. G., Kutal. L. H., 1975. Removal of soluble mercury from waste water by complexing techniques, *US Dept Industry Office of Water Research and Technology Bull*, Vol. 74.
- [121] Vasudevan. P., Padmavathy. V., Dhingra. S. C., 2003. Kinetics of biosorption of cadmium on Baker’s yeast, *Bioresource Technology*, Vol. 89, 281–287.
- [122] Sag. Y., Aktay. Y., 2000. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions on to chitin, *Process Biochemistry*, Vol. 36, 157–173.

- [123] Mathialagan. T., Viraraghavan. T., 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B94, 291–303.
- [124] Tan. I. A. W., Hameed. B. H., Ahmad. A. L., 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 127, 111–119.
- [125] Noeline. B. F., Manohar. D. M., Anirudhan. T. S., 2005. Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, *Separation and Purification Technology*, Vol. 45, 131–140.
- [126] Hamdaoui. O., Naffrechoux. E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, 381–394.
- [127] Hamdaoui. O., Naffrechoux. E., 2007. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, 401–411.
- [128] Guechi. E. K., Hamdaoui. O., 2011. Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: Kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. xxx, xxx–xxx.
- [129] Koyuncu. H., 2008. Adsorption kinetics of 3-hydroxybenzaldehyde on native and activated bentonite, *Applied Clay Science*, Vol. 38, 279–287.
- [130] Seidel. A., Gelbin. D., 1988. On applying the ideal adsorbed solution theory to multicomponent adsorption equilibria of dissolved organic components on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, Vol. 43 (1), 79–89.
- [131] Kapoor. A., Yang. R.T., 1989. Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents, *Gas Separation ET Purification*, Vol. 3 December.
- [132] Allen. S. J., McKay. G., Porter. J. F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, 322–333.
- [133] Porter. J. F., McKay. G., Choy. K. H., 1999. *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, 5863.
- [134] Street. M., Patrick. J. W., Perez. M. J. C., 1995. Sorption of phenol and para-chloro phenol from water using conventional and novel activated carbons, *Water Research*, Vol. 29, 467.
- [135] Anirudhan. T. S., Suchithra. P. S., Rijith. S., 2008. Amine–modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 326, 147–156.

- [136] Unuabonah. E. I., Adebowale. K. O., Olu-Owolabi. B. I., 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 1, 144(1-2), 386-95.
- [137] Jiang. M. Q., Wang. Q. P., Jin. X. Y., Chen. Z. L., 2009. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, 332–339.
- [138] Langmuir. I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 38, 2221–2295.
- [139] Lyubchik. S., Lyubchik. A., Lygina. O., Lyubchik. S., Fonseca. I., 2011. Comparison of the Thermodynamic Parameters Estimation for the Adsorption Process of the Metals from Liquid Phase on Activated Carbons, *Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases*, Dr. Juan Carlos Moreno Piraján (Ed.), ISBN: 978-953-307-563-1.
- [140] Goswami. S., Ghosh. U. C., Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide, ISSN 0378-4738 = *Water SA* Vol. 31 No. 4 October 2005, ISSN 1816-7950 = *Water SA* (on-line).
- [141] Freundlich. H. M. F., 1906. Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 57, 385–470.
- [142] Hasan. M., Ahmad. A.L., Hameed. B.H., 2008. Adsorption of reactive dye onto cross-linked chitosan/oil palm ash composite beads, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 136, 164–172.
- [143] Namasivayam. C., Yamuna. R.T., 1995. Adsorption of chromium by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry, *Chemosphere*, Vol. 30, 561–578.
- [144] Chiou. M. S., Li. H. Y., 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross linked chitosan beads, *Chemosphere*, Vol. 50, 1095-1105.
- [145] Saxena S., D'Souza S.F., 2006. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, Vol. 32, 199–202.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Cette présente étude montre que le phosphate naturel de Djebel Onk Est –Algérien pourrait être utilisé comme un nouvel adsorbant des ions de plomb à partir d'une solution aqueuse. L'entreprise de ce genre de travaux exige à nous la connaissance des propriétés physico-chimiques de solide et la détermination de l'influence de certains facteurs.

D'après les résultats de composition chimique de phosphate naturel, il apparaît qu'il est composé principalement de fluorapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ . L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon montre trois étapes principales de perte de masse d'eau, décomposition de la matière organique et décomposition des carbonates. Le spectre de FTIR montre un grand nombre de pics d'absorption, ce qui indique la présence de différents types de groupes fonctionnels dans l'échantillon de phosphate naturel. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) montre que le principal minéral est effectivement de l'apatite. Le spectre RMN-MAS  $^{31}\text{P}$  nous révèle qu'il existe une forme majoritaire de phosphore qui correspond aux formes fluorapatites carbonatée et l'hydroxapatite. Les photographies MEB montrent que ces cristallites ont la forme de bâtonnets et de section hexagonale. La surface spécifique de l'échantillon est ainsi obtenue de  $5.2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le caractère acido-basique de l'apatite montre que la densité de sites acides est importante par rapport aux sites basiques. Le pH de la suspension de phosphate naturel est de l'ordre basique. Donc on constate une différence significative entre notre phosphate naturel et les autres de la littérature selon les résultats de caractérisation.

On opère dans un intervalle de pH entre 5 et 6 pour l'élimination des ions de plomb par le phosphate naturel à partir d'un milieu aqueux afin d'éviter le phénomène de dissolution et précipitation de l'hydroxyde au cours du processus d'adsorption. La masse utilisée de phosphate naturel optimale pour l'immobilisation des ions de plomb est de  $4.0 \text{ g.L}^{-1}$ . L'efficacité d'adsorption des ions de Pb (II) augmente avec le temps et la concentration initiale. La quantité des ions de Pb (II) adsorbée à faible concentration initiale ( $25\text{-}50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) est atteinte à un temps d'équilibre d'adsorption aux environs une heure. Dans le cas de concentrations plus élevées ( $75\text{-}100 \text{ mg.L}^{-1}$ ), le temps nécessaire à l'équilibre était environ deux heures. L'effet de la température sur la cinétique d'adsorption des ions de plomb par phosphate naturel indique que les ions plomb ne peuvent plus s'adsorber indépendamment de la température.

D'après la synthèse bibliographique il existe plusieurs modèles mathématiques avec leurs formes linéaires qui peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales et qui ont été proposés pour comprendre le mécanisme de processus et l'estimation des performances des adsorbants pour l'élimination des polluants. Selon les résultats on remarque que les différents paramètres obtenus à partir des différentes formes linéaires des modèles cinétiques étaient différentes. Il est clair que la transformation non-linéaire des modèles cinétiques en formes linéaires modifie implicitement leur structure d'erreur et sa variance [1, 2]. Pour cela, nous avons déterminé la forme linéaire de modèle (type) qui présente mieux la forme non-linéaire et qui nous permet de montrer le modèle cinétique qui décrit notre processus.

Nous avons appliqué des différentes formes d'erreur pour vérifier la validité de modèle cinétique qui décrit mieux notre procédé, dont le meilleur type d'erreur est de la racine résiduelle d'erreur quadratique moyenne (RREQM) (type 7).

Le modèle de pseudo-second ordre de type VIII confirme mieux le système d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel étudié en raison de la valeur élevée de coefficient de corrélation, faible valeur de l'erreur et bon accord entre les résultats expérimentaux et calculés. L'explication du mécanisme associé à l'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel à une échelle de temps est un processus chimique qui est basé sur l'hypothèse de l'étape cinétiquement déterminante, donc elle peut être une chimisorption impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre adsorbant-adsorbant. Les modèles cinétiques de diffusion indiquent que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion interne au début de processus. Par contre le transfert de masse externe est plus lent à concentration initiale des ions de plomb élevée et plus rapidement à des températures plus basses.

Le système d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel étudié obéit au modèle de Langmuir.

Les paramètres thermodynamiques obtenus montrent que l'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel était thermodynamiquement possible, qu'il s'agit d'un processus exothermique et spontané.

Enfin l'évaluation de performance du phosphate naturel pour l'élimination des ions de plomb à partir d'une solution aqueuse présente que la capacité d'adsorption de phosphate naturel est comparable aux autres adsorbants disponibles.

Le mécanisme d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel peut être favorisé par une substitution.

### **Perspectives**

Certaines observations constatées au cours de nos recherches, n'ont pas pu être explorées faute de temps et afin de maintenir une certaine logique à ce travail, nous proposons ici trois perspectives susceptibles de mettre en valeur nos résultats.

- 1- Développement de la modélisation de processus d'adsorption de point de vue : cinétique, isotherme et thermodynamique.
- 2- Evaluation de la mobilité et la disponibilité des métaux lourds dans le phosphate naturel.
- 3- Récupération des ions de plomb.

# Références bibliographiques

- [1] Kinniburgh. D.G., 1986. General purpose adsorption isotherms, *Environmental Science & Technology*, Vol. 20, 895–904.
- [2] Ho. Y.S., Wang. C.C., 2004. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process Biochemistry*, Vol. 39, 759–763.

## ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تثبيت أيونات الرصاص (Pb(II)) من محلول مائي بواسطة الإدمصاص على الفوسفات الطبيعي (PN). أظهرت عدة تجارب لدراسة تأثير بعض العوامل: كتلة الفوسفات الطبيعي، درجة الحموضة، وقت التوازن ودرجة الحرارة أن السعة العظمى للإدمصاص هي 12.50 مع.غ<sup>-1</sup>، من أجل تركيز أولي 50 مع.ل<sup>-1</sup> بكمية قدرها 4 غ.ل<sup>-1</sup> و درجة حموضة مابين 5 و 6 في مدة زمنية قدرها 60 دقيقة عند درجة حرارة تساوي 25°م.

فضلا عن ذلك فإن حركية الإدمصاص لأيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية بشكل أفضل في درجات حرارة و تراكيز مختلفة. النظام الإدمصاصي لأيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي المدروس توافق نموذج Langmuir. وحسب قيم ( $\Delta S^\circ$  و  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) فإن عملية تثبيت أيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي هي عملية ناشرة للحرارة وتلقائية. آلية تبادل أيونات الرصاص مع كلسيوم الفوسفات الطبيعي هي المحتملة.

**الكلمات المفتاحية:** إدمصاص -مميزات- الفوسفات الطبيعي- التلوث- الرصاص.

## Abstract

The aim of this work is to study to the fixation of lead ions (Pb (II)) in aqueous solution by adsorption on natural phosphate (NP). Batch tests were conducted to study the effect of the mass of phosphate, pH, contact time and temperature. Ultimate adsorption capacity is  $Q_e = 12.50 \text{ mg.g}^{-1}$ .

The kinetic model of pseudo second-order is the best in the description of the evolution of removing lead ions at different temperatures (25, 35 and 45 °C). The adsorption system lead ions of the natural phosphate better studied confirms Langmuir model. According to the thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) it is shown that the binding of Pb (II) by PN is an exothermic and spontaneous process.

An exchange mechanism of lead ions with the calcium of natural phosphate has been proposed.

**Keywords:** Adsorption – Characterization -Natural phosphate – Pollution - lead.

## Résumé

Le présent travail a pour objectif l'étude de l'immobilisation des ions de plomb (Pb (II)) dans une solution aqueuse par adsorption sur un phosphate naturel (PN). Des essais en batch ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la masse de phosphate naturel, du pH, du temps de contact et de la température. La capacité ultime d'adsorption est  $Q_e = 12.50 \text{ mg.g}^{-1}$ .

L'équilibre adsorbant-adsorbat a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo second ordre à différentes températures et concentrations. Le phénomène d'adsorption des ions de plomb sur le phosphate naturel étudié confirme mieux le modèle de Langmuir. L'étude des paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) montre que le processus de fixation des Pb (II) par PN est exothermique et spontané.

Un mécanisme d'échange des ions de plomb avec le calcium de phosphate naturel a été proposé.

**Mots clés :** Adsorption – Caractérisation - Phosphate naturel -Pollution- Plomb.