

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ-Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Présenté par :

LAMERI Mohamed

MAHFOUF Yazid

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie de l'Environnement

**Étude de l'adsorption du cristal violet sur la
poudre de phosphate naturel récupérée des
gisements de Djebel Onk (Tébessa, Algérie)**

A exposer le : 03/07/2024

Devant le jury composé de :

M AOUDJIT F.	MCA	UAMO, Bouira	Président
Mme AITALI S.	MCA	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme ZIANI S.	MCA	UAMO, Bouira	Encadrante
M BRAHMI A.	Doctorant	UAMO, Bouira	Co-Encadrant

2023/2024

التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية



انا الممضي اسفله،

السيد(ة) الحميريا محمد الصفة: طالب (ماستر / دكتوراه)

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 402703366 والصادرة بتاريخ 01/02/2029

المسجل(ة) بكلية / معهد كلية العلوم والعلوم التطبيقية قسم هندسة الفراغ

تخصص: هندسة البيئية

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التحج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: Etude de l'adsorption du cristal violet sur la poudre de phosphate naturel récupéré de gisement de Djebel Onk (Tebessa, Algérie)

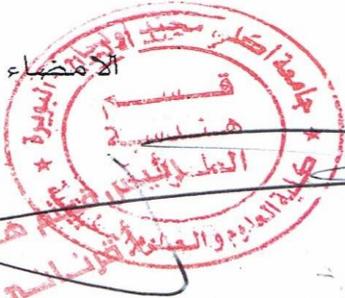
أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة في انجاز البحث المذكور أعلاه.

توقيع المعني (ة)

التاريخ: 01/09/2024

هيئة مراقبة السرقة العلمية:

البويرة في:



% 14

النسبة:

الامضاء
هندية الطرايق
البيئية



التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية



انا الممضي اسفله،

السيد (ة) حرفوف يزيد الصفة: طالب (ماستر / دكتوراه)
الحامل (ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 100399459 والصادرة بتاريخ 04-04-2016
المسجل (ة) بكلية / معهد العلوم والتطبيقات قسم هندسة طوائف
تخصص: هندسة السبائك

والمكلف (ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).
عنوانها: Etude de l'adsorption du cristal violet sur la poudre de phosphate naturel recuperée de traitement de Djebel ouk (Tebessa - Alger)
أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة
في انجاز البحث المذكور أعلاه.

التاريخ: le 01/07/2016

توقيع المعني (ة)

[Signature]

هيئة مراقبة السرقة العلمية:

البويرة في:

الامضاء

%

14

النسبة:



Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier Allah, le Tout-Puissant et Miséricordieux, de nous avoir donné la force, la volonté et le courage pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons nos profonds remerciements à notre encadrante, Dr S. ZIANI, pour son soutien et sa patience tout au long de notre travail, ainsi que pour la confiance qu'elle nous a accordée durant sa réalisation.

Nous remercions également M. A. BRAHMI pour son assistance et sa patience tout au long de ce travail.

Un grand merci au Dr S. AITALI pour ses conseils, ses orientations et son encouragement.

Nous souhaitons également exprimer notre gratitude envers les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce travail.

Un grand merci à tous les enseignants et au personnel du laboratoire du département de Génie des Procédés qui ont contribué de près ou de loin à notre parcours.

Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à nos parents et à tous ceux qui nous ont soutenus et encouragés tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

À mes chers parents, ma mère et mon père, pour l'éducation qu'ils m'ont prodiguée avec tous les moyens et au prix de tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour leur patience, leur amour et leur encouragement Que ce travail leur apporte joie et fierté ;

A mon grand-père HADJ BELKACEM ;

A mes chers frères :

MOULOUD et ses enfants (WAIL, RITADJ) ;

YOUCEF et ses enfants (RAYAN, RANIA, SERINE) ;

RAFIK et ses enfants (AMIR, CYLIA,) LOUNES) ;

Mon jumeau SALAH, et ma sœur AMINA et ses enfants (HAMZA,

ABDELBASET, HADJER et son marie FARES)

Ma tante LOUIZA

A tous mes enseignants particulièrement mon encadrante Dr. S. ZIANI

A tous mes collègues particulièrement à mon binôme YAZID

A tous mes chers Amis particulièrement REDOUANE HAMDANI ET

BILAL TERDJMEN.

Mohamed

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À la Mémoire de mon défunt père, mon exemple éternel, celui qui de son vivant s'est toujours sacrifié pour nous voir réussir

A toi ma chère mère à qui, quoi que je fasse ou je dise, je ne saurai jamais te remercier pour ton affection, ta bienveillance et ta présence à mes cotes

A mes chères Sœurs : à mes neveux et dédicace particulière à mon frère

Je tiens à remercier mon collègue Mohamed pour son sérieux, son association et son implication et pour tous les efforts fournis afin de finaliser cet humble travail ensemble.

Yazid

Table des matières

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

I. Contexte d'étude et d'analyse bibliographique

I.1 Pollution environnementale : un fléau à combattre 2

I.1.1 Pollution des eaux 2

I.1.2 Pollution des eaux par les colorants : impact environnemental et défis de dépollution.. 3

I.2 Adsorption..... 5

I.2.1 Type d'adsorption 5

I.2.2 Mécanisme d'adsorption..... 5

I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption 7

I.2.4 Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption..... 8

I.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption 8

I.3 Matériaux adsorbants 9

I.3.1 Phosphates de calcium apatitiques-hydroxyapatites..... 9

I.3.2 Propriétés de substitution 11

II. Matériel et méthodes

II.1 Gisement de phosphate de Djebel Onk 14

II.1.1 Préparation d'in adsorbant à partir du phosphate de Djebel Onk 14

II.1.2 Concassage 14

II.1.3 Broyage..... 15

II.1.4 Tamisage 15

II.2 Caractérisation de la poudre de phosphate obtenue 15

II.2.1 Analyses structurales..... 15

II.2.1.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)..... 15

II.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX) 16

II.2.2Analyse texturale..... 16

II.2.2.1 Masses volumiques réelle et apparente 16

II.2.2.2 Volume poreux total et porosité..... 17

II.2.1.3 pH de charge zéro(pHpzc)..... 18

II.3 Application de la poudre de phosphate naturel pour l'adsorption du cristal violet (CV)
..... 18

II.3.1 Préparation de solution de CV 18

II.3.2 Montage élaboré 19

II.3.3 Procédure d'adsorption de CV sur la poudre de phosphate naturel..... 20

II.4 Modélisation non linéaire des données expérimentales..... 21

II.4.1 Modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption de CV par la poudre de phosphate	
.....	
211	
II.4.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre	21
II.4.1.2 Modèle de pseudo-second ordre	22
II.4.2 Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption de CV par la poudre de phosphate	22
.....	
II.4.2.1 Modèle de Langmuir	22
II.4.2.2 Modèle de Freundlich	23
III. Résultats et discussion	
III.1 Caractérisation structurale de la poudre de phosphate de Djebel Onk	24
III.1.1 Analyse par spectroscopie Infra rouge (FTIR)	24
III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	24
III.1.3 Analyse texturale	25
III.2 Etude de l'adsorption du cristal de violet (CV) par la poudre de phosphates de Djebel Onk	26
.....	
III.2.1 Influence des paramètres opératoires	26
III.2.1.1 Effet de la concentration initiale de CV et du temps de contact	26
III.2.1.2 Effet de la masse de l'adsorbant	27
III.2.1.3 Effet du pH de la solution	28
III.2.1.4 Effet de la température	29
III.3 Cinétique et isotherme d'adsorption de CV	30
Conclusion générale	35
Bibliographie	36

Liste des figures

Figure I-1 : Organigramme regroupant quelques méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées par les colorants.....	4
Figure I-2 : Schéma représentatif du mécanisme de l'adsorption.....	6
Figure I-3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	9
Figure I-4 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite dans le plan de base (001)	10
Figure I-5 : Environnement des atomes de calcium, sites CaI (a) et CaII (b), dans la structure de l'hydroxyapatite.....	11
Figure II-1 Situation géographique des gisements de phosphates de Djebel Onk de la région de Tébessa-Algérie.....	13
Figure II-2 : Schéma récapitulatif des étapes d'élaboration de la poudre d'adsorbant à partir des roches de gisements de Djebel Onk.....	14
Figure II-3 : Formule développée du cristal violet (CV).....	19
Figure II-4 : Dispositif expérimental de mise en œuvre du procédé d'adsorption de CV par la poudre de phosphate.	20
Figure II-5 : Courbe d'étalonnage illustrant l'absorbance en fonction des différentes concentrations de cristal violet (CV) à $\lambda = 587,5$ nm.....	21
Figure III-1 : Spectre IRFT de la poudre de phosphate de Djebel Onk.....	24
Figure III-2 : Diffractogramme DRX de la poudre de phosphate de Djebel Onk.....	25
Figure III-3 : Effet du temps de contact adsorbât/adsorbant et de la concentration initiale de CV sur la quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate en fonction du temps. Conditions : pH=7.14, T = 21°C, m _{phosphate} = 1g et V _{agit} = 200tr/min.	27
Figure III-4 : Effet de la masse de la poudre de phosphate sur la quantité de CV adsorbée en fonction du temps. Conditions : [CV] ₀ =50 ppm, pH = 7,4, T = 21°C et V _{agitation} = 200 tr/min.	Erreur ! Signet non défini.29
Figure III-5 : Effet de pH de la solution de quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate en fonction du temps. Conditions : [CV] ₀ =50 ppm, m _{phosphate} = 1 g, T= 21 °C, V _{agit} = 200 tr/min.	29
Figure III-6 : Effet de la température sur la quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate. Conditions : [CV] ₀ = 50 mg/L, m _{phosphate} = 1g, pH = 7,4 et v _{agitation} = 200tr/min.....	30

.Figure III-7 : Cinétique de (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-seconde ordre de l'adsorption de CV par la poudre de phosphate. Conditions : m_{phosphate}=1g, pH=7,4, T=21 °C, Vagit = 200 tr /min.	31
Figure III-8 : Isotherme d'adsorption de CV sur la poudre de phosphate. Conditions : m_{phosphate}=1g, pH=7.4, T=21 °C, Vagit = 200 tr /min.....	33

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Exemples des origines de pollution de l'eau.....	3
Tableau I-2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique.....	111
Tableau II-1 : Formules de calcul adaptées pour le calcul du volume poreux total.....	17
Tableau II-2 : Caractéristiques physico- chimiques du colorant cristal violet (CV).....	19
Tableau III-1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre de phosphate de Djebel Onk.	25
Tableau III-2 : Paramètres des cinétiques d'adsorption de CV par la poudre de phosphate. Conditions : m_{phosphate}=1g, pH = 7,4, T=21 °C, V_{agit} = 200 tr /min	32
Tableau III-3 : Paramètres des isothermes d'adsorption de CV par la poudre de phosphate. Conditions : pH=7,4, m_{phosphate}=1g, T=21°C, V_{agit} = 200 tr /min	33

Introduction générale

La pollution des eaux, due à diverses sources comme l'agriculture, l'industrie et les activités domestiques, représente un défi critique pour l'environnement.

Les colorants, largement utilisés dans l'industrie textile, alimentaire et cosmétique, constituent des polluants significatifs. Leur présence dans les eaux peut avoir des impacts délétères sur la biodiversité aquatique, la santé des sols et la vie aquatique, nécessitant des stratégies efficaces pour leur gestion et leur élimination [1].

Les principales techniques pour éliminer les colorants en solutions aqueuses incluent la coagulation-floculation, l'oxydation chimique et les méthodes biologiques. La coagulation-floculation agglomère les particules, l'oxydation chimique les décompose, et les méthodes biologiques les dégradent avec des microorganismes. Parmi ces techniques, l'adsorption se distingue par son efficacité et sa simplicité d'application. Utilisant divers matériaux tels que le charbon actif, les zéolithes, et récemment des adsorbants naturels comme les roches phosphatées. L'adsorption est particulièrement efficace pour piéger et retenir les molécules de colorant à la surface des matériaux adsorbants. Cette méthode offre une solution prometteuse pour la purification des eaux contaminées, combinant une performance élevée avec une application relativement simple [1, 2].

Ce mémoire propose une solution à ce problème de pollution par les colorants en utilisant la technique d'adsorption, et en employant comme adsorbant les roches provenant de Djbel Onk dans la région de Tébessa, en Algérie. Il explore les étapes d'élaboration de la poudre de phosphate naturel et étudie l'influence de divers paramètres sur l'adsorption et l'élimination du colorant cristal violet par cette poudre. Les paramètres étudiés incluent le pH, la concentration de la solution de cristal violet, la masse de l'adsorbant (poudre de phosphate), la température et le temps de contact [1-3].

À partir de ces objectifs établis, nous avons structuré notre travail en trois chapitres. Nous avons consacré le premier chapitre au contexte de l'étude et à l'analyse bibliographique. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser cette étude. Dans le troisième chapitre, nous avons compilé et analysé tous les résultats de la caractérisation du matériau adsorbant (poudre de phosphate), ainsi que de l'étude des paramètres opératoires, de la cinétique et des isothermes d'adsorption du colorant cristal violet en milieu aqueux.

Nous concluons cette étude par un résumé des résultats obtenus et l'examen de quelques perspectives à explorer dans le futur.

Chapitre I

I.1 Pollution environnementale : un fléau à combattre

La pollution environnementale est un problème majeur qui affecte l'ensemble de notre planète et qui préoccupe de plus en plus les scientifiques, les gouvernements et les citoyens du monde entier. Elle résulte non seulement des activités humaines, telles que l'industrialisation, l'urbanisation, l'agriculture intensive et l'utilisation excessive des ressources naturelles, mais aussi des catastrophes naturelles, telles que l'activité séismique des plaques tectoniques, les volcans, les cyclones, les tornades, etc. Les principales formes de pollution incluent la pollution de l'air, de l'eau et des sols [1, 2].

La pollution de l'air, causée par les émissions de gaz à effet de serre, les particules fines et les produits chimiques toxiques, contribue au réchauffement climatique et à des problèmes de santé publique.

La pollution de l'eau, due aux rejets industriels, aux déchets agricoles et aux effluents domestiques, menace les écosystèmes aquatiques et la disponibilité de l'eau potable.

De même, la contamination des sols par les pesticides, les métaux lourds et les déchets solides dégrade la qualité des terres agricoles et perturbe la biodiversité. La dégradation de l'environnement due à la pollution entraîne des conséquences néfastes sur la santé humaine, la faune, la flore et les écosystèmes en général.

Il est donc essentiel de comprendre les différents types de pollution et leurs effets afin de mettre en place des mesures efficaces de prévention et de lutte contre ce fléau en mettant en œuvre des politiques de gestion durable des ressources, en promouvant les technologies propres et en sensibilisant la population à l'importance de la protection de l'environnement [1, 2].

I.1.1 Pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation inadaptée à la consommation humaine ou à la vie aquatique. Cette pollution se réfère à la contamination des plans d'eau, comme les rivières, les lacs, les océans et les nappes phréatiques par des substances nocives.

La pollution de l'eau par des substances chimiques, biologiques ou physiques, peut provenir de diverses sources : naturelles, domestiques, industrielles et agricoles. Les sources naturelles incluent les précipitations qui transportent des polluants atmosphériques vers la surface, traversant des sols contenant des métaux lourds ou des roches. Les origines domestiques comprennent les eaux

usées provenant des ménages (salles de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (toilettes, etc.), ainsi que les rejets provenant des hôpitaux, des commerces et autres établissements. Du côté agricole et industriel, la pollution provient principalement des eaux chargées en produits issus de l'épandage agricole (engrais, pesticides) et des résidus de traitement métallurgique, ainsi que de substances chimiques comme les métaux lourds et les hydrocarbures [1-3]. Le **Tableau I-1** illustre quelques exemples des origines de pollution de l'eau.

Tableau I-1 : Exemples des origines de pollution de l'eau.

Les eaux	Origine
Domestique	Toilette, cuisine et salle de bain, machines à laver, etc.
Pluviales	Ruissellement provenant des précipitations atmosphériques qui tombent sur des surfaces imperméables telles que les routes, les trottoirs, les toits, les parkings et d'autres surfaces urbanisées.
Industrielles	Effluents industriels provenant des processus de fabrication, de transformation ou de traitement dans les installations.
Agricoles	Irrigation des cultures, nettoyage des équipements agricoles et des installations, lavage des animaux dans les fermes d'élevage

I.1.2 Pollution des eaux par les colorants : impact environnemental et défis de dépollution

Les colorants sont largement utilisés dans divers secteurs tels que l'impression, l'alimentation, la cosmétique et la clinique, avec une prévalence particulière dans l'industrie textile en raison de leur stabilité chimique, de leur simplicité de fabrication et de leur vaste palette de couleurs. Cependant, une fois libérés dans l'environnement, ces colorants deviennent une source significative de pollution [1-3].

En effet, les colorants libérés dans les cours d'eau peuvent persister longtemps dans l'environnement en raison de leur structure complexe et de leur résistance à la dégradation biologique et chimique.

Ils sont souvent classés comme polluants tenaces, ce qui signifie qu'ils peuvent rester actifs dans l'eau pendant de longues périodes, affectant la qualité de l'eau et les écosystèmes aquatiques.

Pour faire face à ce problème, les normes environnementales et les réglementations ont été renforcées dans de nombreuses régions pour contrôler les rejets de colorants dans l'eau et encourager l'adoption de technologies de traitement avancées. Les méthodes de dépollution incluent souvent l'utilisation de procédés physico-chimiques comme l'adsorption sur charbon actif, la filtration par membranes, et des techniques avancées d'oxydation pour décomposer les colorants persistants en produits moins toxiques et plus facilement biodégradables avant leur rejet final dans l'environnement naturel [2-4]. La **Figure I-1** répertorie les différentes méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées par les colorants.

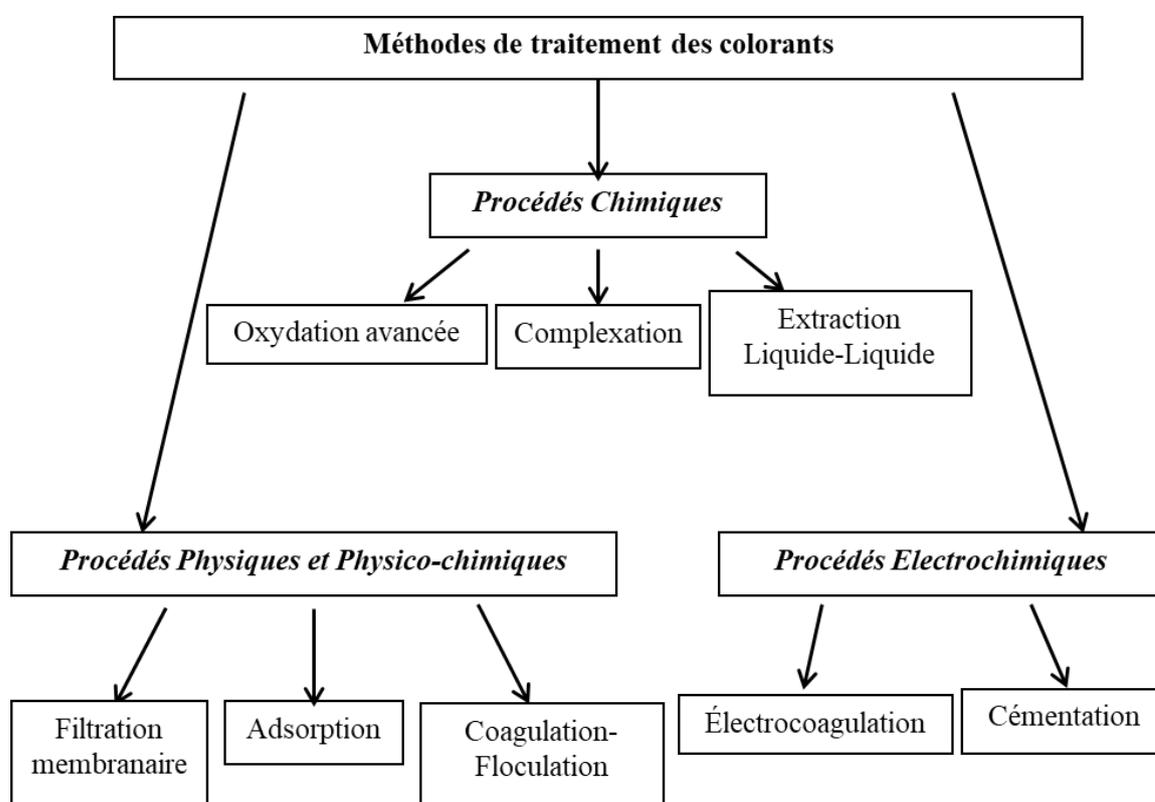


Figure I-1 : Organigramme regroupant quelques méthodes utilisées pour le traitement des eaux polluées par les colorants.

I.2 Adsorption

L'adsorption est une méthode de traitement des eaux usées contenant des polluants organiques et inorganiques. Elle est très efficace en raison de sa flexibilité, de sa simplicité de conception et de sa facilité de mise en œuvre [3].

Son efficacité dépend des caractéristiques de l'adsorbant, telles que sa surface spécifique, son affinité pour l'adsorbat, le coût, la disponibilité et la capacité de régénération [3, 5].

L'adsorption est un processus physico-chimique par lequel des molécules présentes dans un fluide (gaz ou liquide) se fixent à la surface d'un solide. Le fluide contenant les molécules adsorbées est désigné comme "adsorbat", tandis que le solide qui capte ces molécules est appelé "adsorbant". La surface de l'adsorbant est caractérisée par un réseau complexe de pores et de cavités, offrant des surfaces externes et internes propices à l'adsorption [6].

I.2.1 Type d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption, différenciés par les interactions et les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide : la physisorption et la chimisorption [7-9].

- La physisorption résulte des forces électrostatiques entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant). Elle implique des forces d'attraction-répulsion telles que les forces de Van der Waals et les interactions électroniques dues à la polarité entre la surface de l'adsorbant et les groupements de l'adsorbat. Caractérisée par sa rapidité, la physisorption a une énergie d'adsorption généralement comprise entre 5 et 40 kJ/mol, se produit à basse température et est réversible, permettant la désorption complète des molécules adsorbées sans modification.

- La chimisorption implique une réorganisation significative des charges électroniques des molécules adsorbées, entraînant la formation de liaisons chimiques covalentes ou ioniques avec l'adsorbant. Ce processus est associé à des énergies d'adsorption élevées, typiquement supérieures à 40 kJ/mol, ce qui la distingue de la physisorption. La chimisorption est spécifique car elle dépend fortement de la nature chimique précise de l'adsorbant et de l'adsorbat. De plus, elle est généralement irréversible en raison de la modification permanente de la surface de l'adsorbant induite par les liaisons chimiques formées.

I.2.2 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus complexe utilisé pour capturer et retenir les substances indésirables dans les effluents liquides en exploitant à la fois la surface externe et les pores internes de l'adsorbant. Les étapes principales du mécanisme d'adsorption sont (**Figure I-2**) [10] :

- Diffusion de l'adsorbat : Initialement, les molécules d'adsorbat diffusent vers la surface de l'adsorbant par effet de gradient de concentration ;

- Adsorption extra-granulaire : Une fois sur la surface de l'adsorbant, les molécules d'adsorbat se fixent de manière externe aux grains de l'adsorbant. Cette étape est rapide et dépend d'interactions faibles à moyennes telles que les forces de Van der Waals ;
- Diffusion interne : Les molécules d'adsorbat doivent ensuite pénétrer à l'intérieur des pores de l'adsorbant pour une adsorption complète ;
- Fixation dans les pores : Une fois à l'intérieur des pores, les molécules d'adsorbat sont immobilisées sur les surfaces internes de l'adsorbant. Ce processus implique des interactions plus fortes, telles que des liaisons chimiques spécifiques comme les liaisons ioniques ou covalentes, garantissant une rétention efficace des molécules adsorbées.

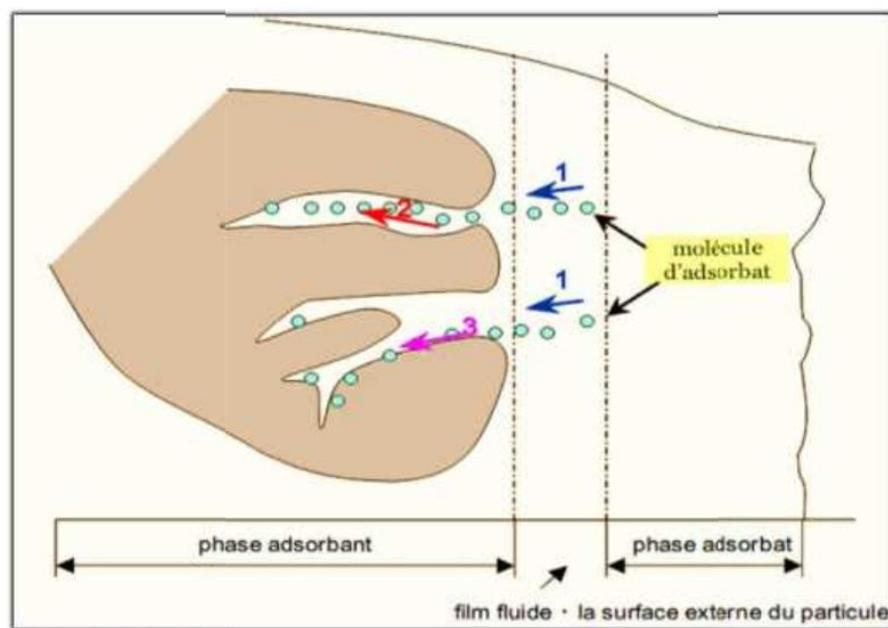


Figure I-2 : Schéma représentatif du mécanisme de l'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption est régulé par une cinétique qui peut être basée sur divers processus. Ces processus incluent les réactions chimiques, où les modèles cinétiques couramment utilisés sont le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre.

De plus, l'adsorption peut être influencée par la diffusion interne ou intra-particulaire, où les molécules du polluant migrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant, ainsi que par la diffusion externe, où les molécules se déplacent vers la surface de l'adsorbant à partir de la solution environnante.

Ces différentes étapes cinétiques jouent un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité et de la vitesse d'adsorption des polluants sur les matériaux adsorbants [10].

I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption

• **Température** : La température joue un rôle crucial dans les processus d'adsorption, à des températures plus élevées, la cinétique de l'adsorption s'accélère généralement en raison de l'augmentation de l'énergie moléculaire, tout en influençant l'équilibre en favorisant parfois la désorption [11].

• **pH de la solution** : Le pH d'une solution joue un rôle important dans l'adsorption en influençant la charge de la surface des matériaux adsorbants ainsi que les groupements fonctionnels des molécules à adsorber. Il détermine la nature des interactions chimiques et électrostatiques entre ces composants, impactant ainsi leur capacité à interagir et à se fixer mutuellement [12].

• **Concentration du polluant** : Elle détermine la quantité de substances adsorbables présentes dans la solution aqueuse, ce qui influence directement l'équilibre d'adsorption entre la phase solide (l'adsorbant) et la phase liquide généralement l'eau. Une concentration plus élevée des polluants augmente généralement la charge sur l'adsorbant disponible, favorisant ainsi une adsorption plus importante jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [10].

• **Masse de l'adsorbant** : L'augmentation de la masse de l'adsorbant généralement augmente sa capacité d'adsorption en offrant plus de sites actifs disponibles. Cependant, il existe un point critique où cette augmentation fait diminuer cette capacité, influencé par la saturation des sites actifs ou leur moindre accessibilité. Les propriétés des molécules à adsorber, comme leur taille et leur polarité, jouent aussi un rôle crucial dans l'efficacité de l'adsorption. Au fait, bien que la masse accrue favorise souvent une meilleure adsorption, trouver un équilibre est essentiel pour optimiser l'efficacité de l'adsorbant dans diverses applications industrielles et environnementales [13].

• **Nature de l'adsorbant** : La nature de l'adsorbant comprend sa composition chimique, sa structure de surface et ses propriétés physiques. La composition chimique détermine la réactivité avec les substances à adsorber, tandis que la structure de surface affecte la disponibilité des sites d'adsorption. Les propriétés physiques comme la surface spécifique et la stabilité thermique influencent l'efficacité et la capacité d'adsorption. Ensemble, ces caractéristiques définissent la capacité de l'adsorbant à interagir sélectivement avec différents polluants ou composés cibles, ce qui est primordial pour le développement et l'optimisation de technologies d'adsorption efficaces dans divers secteurs industriels et environnementaux [13-15].

I.2.4 Equilibre d'adsorption - Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique qui exprime quantitativement la relation entre la quantité de substance adsorbée par l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'état d'équilibre.

I.2.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Giles a développé une méthode pour classer les isothermes d'adsorption en phase aqueuse en fonction des données expérimentales [16]. Cette classification présente quatre classes principales (**Figure I-3**) nommées comme suit :

➤ **Classe S (Sigmoïdale)** : Les isothermes de cette classe montrent une courbe en forme de S, ce qui indique une adsorption progressive suivie d'une saturation. Ce type d'isotherme est souvent observé lorsque l'adsorption est faible au début puis devient plus importante à mesure que la concentration de soluté augmente.

➤ **Classe L (Langmuir)** : Egalement connue sous le nom de courbe de Langmuir, montre une concavité vers le bas à faible concentration d'adsorbat, ce qui indique une diminution des sites libres disponibles au fur et à mesure de l'adsorption, en raison de faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées [17].

Ce phénomène se produit lorsque les molécules sont adsorbées horizontalement, réduisant ainsi leur attraction latérale, ou verticalement, diminuant la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté. De plus, elle se caractérise par une adsorption mono moléculaire sur une surface homogène, avec une augmentation continue de l'adsorption jusqu'à saturation lorsque la surface est entièrement couverte par le soluté [17].

➤ **Classe C (Partition constante)** : Ce type d'isotherme indique une adsorption linéaire proportionnelle à la concentration du soluté. Il suggère que l'adsorption se produit sans saturation de la surface et que la capacité d'adsorption augmente proportionnellement à la concentration du soluté dans la phase aqueuse.

➤ **Classe H (Haute affinité)** : Les isothermes de haute affinité se caractérisent par une adsorption rapide et efficace à de faibles concentrations de solvant. Elles se manifestent lorsque la surface adsorbante présente une forte affinité pour le solvant, permettant une adsorption significative même à des concentrations très diluées. Elles débutent avec une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées, illustrant des interactions fortes entre les molécules adsorbées et la surface solide. On les observe fréquemment lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formés à partir de molécules de solvant.

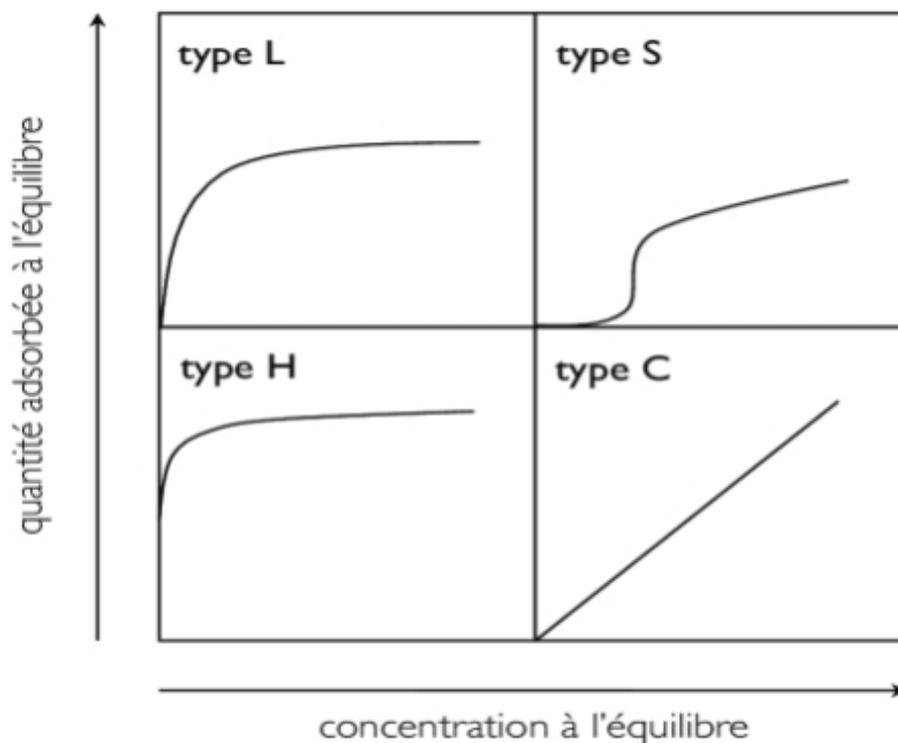


Figure I-3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [18].

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par différents modèles, tels que les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson et autres. Ces modèles permettent de tirer des conclusions sur le mécanisme et la capacité d'adsorption des polluants sur les adsorbants.

I.3 Matériaux adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux caractérisés par une surface spécifique élevée, allant de 100 m²/g jusqu'à plus de 1000 m²/g. Cette grande surface par unité de masse permet de maximiser leur capacité d'adsorption, c'est-à-dire la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant. Les adsorbants utilisés dans les industries pour le traitement de leurs effluents peuvent être de nature organique ou minérale.

Les adsorbants organiques peuvent provenir de sources végétales ou animales, tandis que les adsorbants minéraux incluent des matériaux comme la zéolite, la silice, les argiles et les phosphates de calcium apatitiques.

I.3.1 Phosphates de calcium apatitiques-hydroxyapatites

L'hydroxyapatite, de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et de rapport atomique théorique Ca/P = 10/6, est le minéral le plus courant de la famille des phosphates de calcium qui représente

une série de matériaux originaires de la combinaison des différentes formes acides de l'acide phosphorique avec les ions calcium (plus de 200 espèces minéralogiques). L'hydroxyapatite stœchiométrique se cristallise dans un système hexagonal, avec le groupe d'espace de symétrie P63/m et les paramètres cristallographiques suivants [19] :

$$a = b = 9,432 \text{ \AA}, \quad c = 6,881 \text{ \AA}, \quad \beta = 120^\circ$$

L'hydroxyapatite est formée d'un empilement compact de tétraèdres d'ions phosphate (PO_4)⁻³ qui constituent deux types de tunnels parallèles à l'axe c, comme le montre la **Figure I-4**. Le premier, de diamètre égal 2,5 Å, correspond à l'axe ternaire de la structure. Il est occupé par des ions calcium, notés CaI au nombre de quatre par maille et sont entourés de neuf atomes d'oxygène issus des groupements phosphates (**Figure I-5**). Le second, quant à lui, avec un diamètre compris entre 3 et 4,5 Å, est constitué de triangles équilatéraux formés par les six autres ions calcium, notés Ca(II). Chaque ion calcium est entouré par six atomes d'oxygène provenant à la fois des tétraèdres de phosphate et du groupement hydroxyde situé au centre de chaque triangle équilatéral [20].

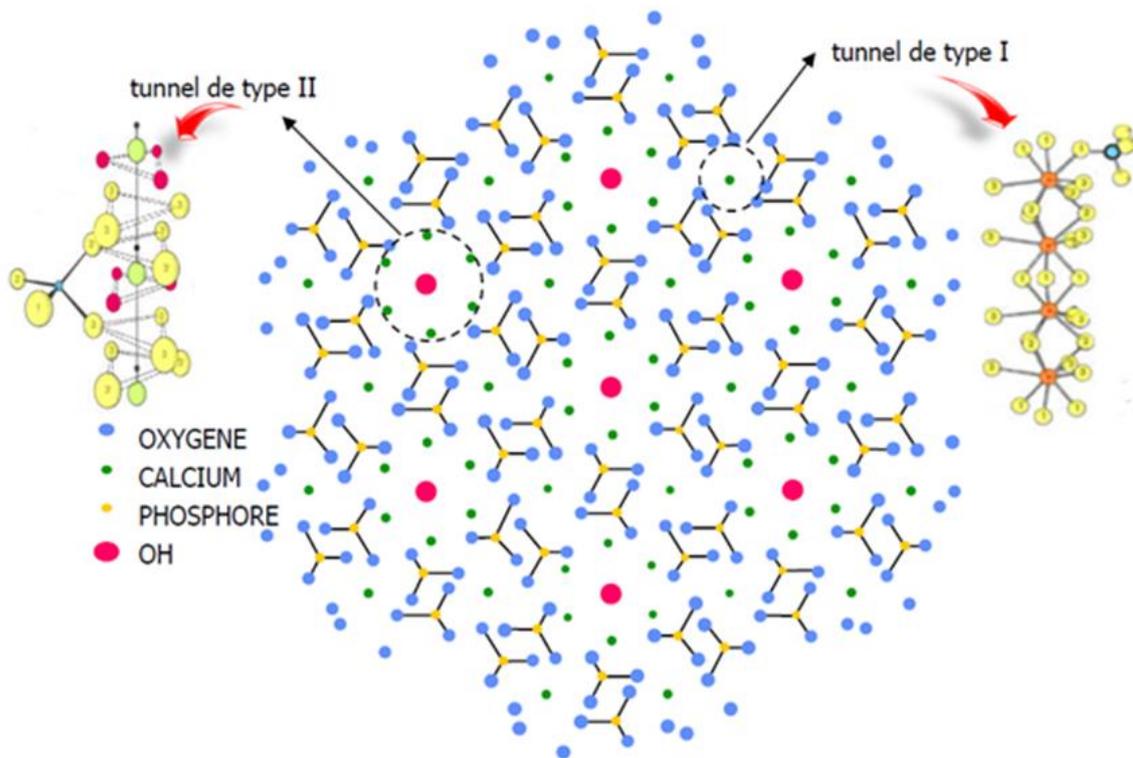


Figure I-4 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite dans le plan de base (001)[21].

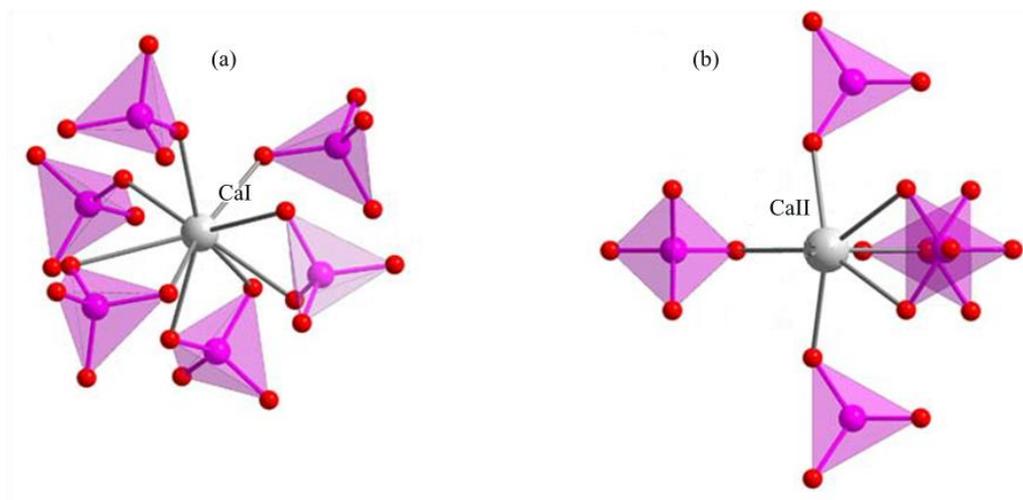


Figure I-5 : Environnement des atomes de calcium, sites CaI (a) et CaII (b), dans la structure de l'hydroxyapatite [21].

I.3.2 Propriétés de substitution

L'hydroxyapatite présente une capacité de substitution pour de nombreuses espèces anioniques et cationiques, le **Tableau I-2** répertorie, de manière non exhaustive, des exemples de substitutions d'ions de nature différente dans la matrice apatitique.

Tableau I-2 : Exemples de substitutions dans la structure apatitique.

Sites	Substitution	Formule chimique théorique	Références
Ca²⁺	Mg ²⁺	Ca _{10-x} Mg _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	[20, 21]
	Zn ²⁺	Ca _{10-x} Zn _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
	Sr ²⁺	Ca _{10-x} Sr _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
	Ag ⁺	Ca _{10-x} Ag _x (PO ₄) ₆ (OH) ₂	
PO₄³⁻	CO ₃ ²⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) _{6-y} (CO ₃) _y (OH) _{2-2y}	[22, 23]
	SiO ₄ ⁴⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) _{6-y} (SiO ₄) _y (OH) _{2-2y}	
OH⁻	F ⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2u} F _{2u}	[24]
	CO ₃ ²⁻	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) _{2-2u} (CO ₃) _u	
Mixte	Ca _{10-x+u} □ _{x-u} (PO ₄) _{6-x} (CO ₃) _x (OH) _{2-x+2u-2y} (CO ₃) _y □ _{x-2u+y}	[22]	

□ : lacune ; x : substitution au site Me ; y : substitution au site XO ; u : substitution au site Y

D'après ce tableau, on remarque que la substitution peut se faire également par des groupements ioniques de valences différentes. Ce type de substitution nécessite l'établissement d'un mécanisme de compensation de charges, qui lui, ne peut être assuré que par la création de lacunes (□) cationiques (sites Ca) et/ ou anioniques (sites OH).

Aucune apatite possédant des lacunes sur les sites PO_4^{3-} n'a jamais été reportée.

Chapitre II

II.1 Gisement de phosphates de Djebel Onk

Le gisement de phosphates de Djebel Onk est l'un des plus importants gisements de phosphates en Algérie, situé dans la région de Tébessa, à l'est du pays (**Figure II-1**). Ce gisement est reconnu pour ses réserves significatives de phosphates de haute qualité, ce qui en fait une source essentielle pour l'industrie des engrais et d'autres produits dérivés du phosphate.



Figure II-1 Situation géographique des gisements de phosphates de Djebel Onk de la région de Tébessa-Algérie.

II.1.1 Préparation d'un Adsorbant à partir du phosphate de Djebel Onk

Les minerais de phosphates de Djebel Onk ont été initialement récupérés sous forme de roches solides de différents poids, estimés à environ 500 g. Par la suite, ils ont été transformés au laboratoire pour obtenir une poudre fine de 50 μm . Les étapes mécaniques suivies pour obtenir ladite poudre de phosphate sont représentées dans la **Figure II-2**.



Figure II-2 : Schéma récapitulatif des étapes d'élaboration de la poudre d'adsorbant à partir des roches de gisements de Djebel Onk.

II.1.2 Concassage

Cette étape vise à réduire la taille de la roche phosphatée en morceaux plus petits à l'aide d'un concasseur à mâchoires.

L'objectif principal est de faciliter le processus de broyage ultérieur en rendant les morceaux plus maniables et uniformes, ce qui permet une transformation plus efficace et homogène en poudre fine.

II.1.3 Broyage

Au cours de cette phase, les petits morceaux de roches solides récupérés après concassage ont été fragmentés en particules plus fines de phosphate à l'aide d'un broyeur à rotor Pulverisette 14.

II.1.4 Tamisage

Après avoir concassés et transformés les roches de phosphate en particules plus fines à l'aide d'un broyeur, celles-ci sont tamisées à travers un tamis de taille $\leq 50 \mu\text{m}$. Les particules plus grosses qui ne passent pas à travers le tamis subissent un nouveau cycle de broyage avant d'être à nouveau tamisées.

II.2 Caractérisation de la poudre de phosphate obtenue

La poudre de phosphate naturel obtenue à partir des minerais de Djebel Onk a été caractérisée par différentes techniques d'analyse, dans le but d'évaluer ses propriétés physiques, chimiques, structurales et fonctionnelles. Ces analyses ont été effectuées dans l'ordre pour déterminer sa composition, sa porosité et sa charge.

II.2.1 Analyses structurales

II.2.1.1 Analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode employée pour caractériser les motifs moléculaires existant dans un échantillon, qu'il soit organique ou inorganique. Elle implique l'exposition de l'échantillon à diverses longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique moyen infrarouge (IR) [1].

Par la suite, un spectre ATR-FTIR est produit, montrant l'intensité du signal en fonction du nombre d'onde. Cette technique repose sur le fait que les molécules absorbent la lumière infrarouge à des longueurs d'onde spécifiques, ce qui entraîne des vibrations moléculaires. Ces vibrations peuvent prendre différentes formes, telles que la déformation et l'élongation symétrique ou non symétrique des liaisons entre les atomes de la molécule [1].

La caractérisation de la poudre de phosphate de Djebel Onk par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur un spectromètre IRAffinity-1 de Shimadzu-8300 IR-TF. Les spectres ont été enregistrés sur une plage de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles en utilisant du bromure de potassium (KBr) à 97% en poids et 3% en poids de la poudre de phosphates de Djebel.

II.2.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode polyvalente et puissante utilisée pour déterminer la structure des matériaux, qu'ils soient cristallins, semi-cristallins ou même amorphes. Cette technique d'analyse permet de caractériser les matériaux de manière non destructive. Elle repose sur le principe de la diffraction des rayons X par les atomes cristallins. Lorsque les rayons X interagissent avec les atomes, ils se dispersent dans différentes directions en fonction de l'arrangement atomique régulier du cristal [2].

En effectuant des mesures de l'angle de diffraction et des rayons X incidents, il devient possible de déterminer avec précision la distance entre les plans cristallins (espacement d) et par conséquent, de caractériser de manière approfondie la structure cristalline du matériau [2].

Dans ce travail, la DRX a été utilisée pour analyser la structure cristalline et les phases présentes dans la poudre de phosphate de Djebel Onk. Ladite poudre a été analysée sur un diffractomètre de modèle Expert Prof Panalytical (MPD/système vertical θ/θ), sous les conditions suivantes : tension (U) de 40 kV, intensité (I) de 30 mA, et une radiation Cu- $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Les angles de diffraction (en 2θ) ont été mesurés dans la plage de 20 à 55°, avec un incrément de 0,01 et un temps de comptage de 6 secondes par incrément.

II.2.2 Analyse texturale

II.2.2.1 Masses volumiques réelle et apparente

La masse volumique réelle de la poudre de phosphate a été déterminée selon le protocole de déplacement de liquide, appelé éventuellement la méthode du pycnomètre [3].

Pour déterminer la masse volumique réelle de la poudre de phosphate, préalablement séchée dans une étuve à 100°C pendant 24 heures, une masse précisément mesurée de cette poudre a été placée dans un pycnomètre de 10 cm^3 . Ensuite, le pycnomètre a été rempli d'eau distillée jusqu'au trait de jauge. En connaissant le volume du pycnomètre, la masse de la poudre de phosphate et la masse totale de l'ensemble (pycnomètre, poudre et eau), la masse volumique réelle de la poudre peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$\rho_{réelle} = \frac{m_{phos}}{v_{réel\ phos}} \quad (\text{II} - 1)$$

Avec :

$$m_T = m_{phos} + m_{eau}$$

et

$$V_{réel\ phos} = V_{pyc} - V_{eau}$$

Où :

$\rho_{réelle}$: masse volumique réelle de la poudre de phosphate en (g/cm³) ;

m_{phos} : masse du phosphate en g ;

$V_{réel\ phos}$: volume réel de la poudre de phosphate en cm³ ;

m_T : masse totale du pycnomètre rempli en g ;

m_{eau} : masse de l'eau ajoutée en g ;

V_{pyc} : volume du pycnomètre en cm³ ;

V_{eau} : volume de l'eau en cm³.

La masse volumique apparente de la poudre de phosphate a été déterminée en utilisant la méthode du tassement, basée sur la mesure du volume occupé par une masse donnée de la poudre une fois tassée dans une éprouvette [4].

La masse volumique apparente de la poudre de phosphate a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m_{phos}}{V_{app}} \quad (\text{II} - 2)$$

Où :

ρ_{app} : masse volumique apparente de la poudre de phosphate ;

V_{app} : volume apparent de la poudre de phosphate introduite dans l'éprouvette.

II.2.2.2 Volume poreux total et porosité

Les masses volumiques réelle et apparente permettent de déterminer le volume poreux total (VPT) et la porosité ϵ de la poudre. Les formules de calcul utilisées sont regroupées dans le **Tableau II-1**.

Tableau II-1 : Formules de calcul adaptées pour le calcul du volume poreux total et de la porosité.

Paramètres	Equations	Références
Volume poreux total (cm ³ /g)	$VPT = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}}$	[5]
Porosité ε (%)	$\varepsilon (\%) = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{réelle}}$	[6]

II.2.2.3 pH de charge zéro (pH_{PCZ})

Le pH de charge zéro (pH_{PCZ}), également appelé point de charge nulle (PCZ), est le pH auquel la surface d'un matériau présente une charge nette nulle. À ce pH, le nombre de charges positives sur la surface est égal au nombre de charges négatives, ce qui rend la surface électriquement neutre [4].

Pour déterminer le point de charge nulle de la poudre de phosphate, des solutions contenant 0,5 g de cette poudre ont été préparées dans 50 cm³ de NaCl à 0,01 M. Le pH de ces solutions a été ajusté entre 2 et 12 en ajoutant des solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 M, puis agitées pendant 24 heures. Le pH_{PCZ} correspond au point où la courbe du pH final en fonction du pH initial croise l'axe des abscisses ($pH_{Initial} = pH_{Final}$).

II.3 Application de la poudre de phosphate naturel pour l'adsorption du cristal violet (CV)

Après avoir caractérisé de la poudre de phosphate naturel, celle-ci a été utilisée comme adsorbant pour récupérer le colorant cristal violet (CV) dans un système en batch. L'étude a évalué l'influence de divers paramètres sur la capacité d'adsorption du colorant CV, notamment la concentration de CV, la masse de la poudre de phosphate utilisée, ainsi que le pH et la température de la solution.

II.3.1 Préparation de solution de CV

Pour préparer une solution mère de cristal violet de concentration 100 ppm, une masse de 0,01 g de CV solide a été pesée à l'aide d'une balance analytique. Cette masse a ensuite été transférée dans une fiole jaugée de 100 cm³. Une petite quantité d'eau distillée a été ajoutée à la fiole, qui a été placée sur une plaque d'agitation pour assurer la dissolution complète du CV.

Une fois le CV dissous, le volume de la fiole a été complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

À partir de cette solution mère, les solutions filles étudiées à différentes concentrations (20, 30, 40 et 50 mg/L) ont été préparées. Au final, les solutions préparées ont été hermétiquement fermées et conservées au froid à une température de 4°C en vue d'une utilisation ultérieure. La formule chimique développée du colorant CV utilisé et ses caractéristiques physico-chimiques sont illustrées dans la **Figure II-3** et le **Tableau II-2**.

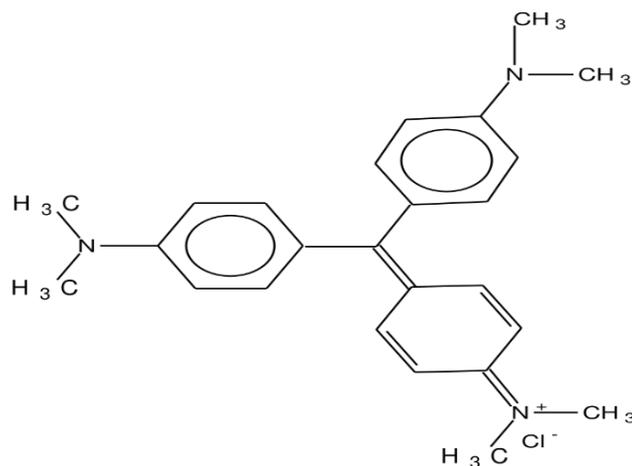


Figure II-3 : Formule développée du cristal violet (CV).

Tableau II-2 : Caractéristiques physico- chimiques du colorant cristal violet (CV) [2]

Noms chimique	Chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Formule chimique	$C_{25} N_3 H_{30} Cl$
Famille	Triphénylméthane
Type	Colorant cationique
Masse moléculaire	407 g/mol
λ_{max} (nm)	587,5
Odeur	Inodore
Couleur	Brillant violet

II.3.2 Montage élaboré

Nous avons développé un dispositif expérimental afin d'étudier le processus d'adsorption de CV sur la poudre de phosphate naturel au laboratoire de Génie des Procédés de l'université de BOUIRA (**Figure II-4**). Il est composé d'un bain thermostaté de la marque Memmert dans lequel le réacteur en batch conçu d'un b cher de 500 cm³ contenant la solution de CV à traiter est intégré.

Pour favoriser un meilleur contact entre la poudre de phosphate et la solution de CV, la suspension poudre de phosphate/solution de CV a été constamment agitée à l'aide d'un agitateur mécanique à une vitesse de 200 tr/min.

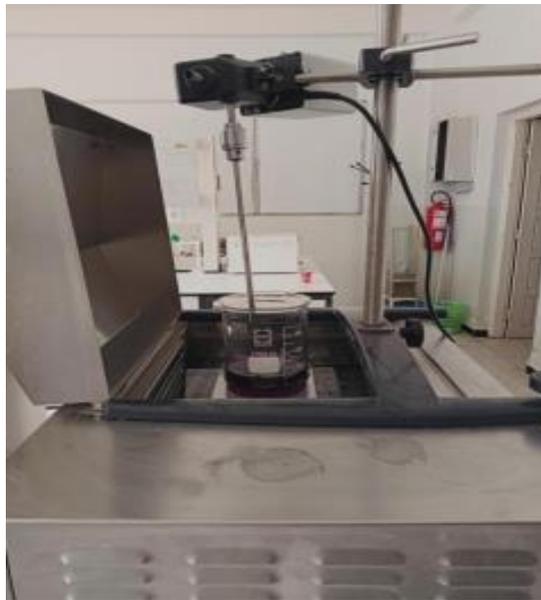


Figure II-4 : Dispositif expérimental de mise en œuvre du procédé d'adsorption de CV par la poudre de phosphate.

II.3.3 Procédure d'adsorption de CV sur la poudre de phosphate naturel

Dans le réacteur, placé dans un bain thermostaté maintenu à la température requise, nous avons vers  250 cm³ de solution de CV à traiter et ajustée au pH spécifié. Une fois l'équilibre thermique établi, l'agitation mécanique a été activée et la quantité appropriée de phosphate a été ajoutée au réacteur. En parallèle, le chronomètre a été démarré et des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés à intervalles de temps précis, jusqu'à 130 minutes.

La séparation de la phase liquide (adsorbât) de la phase solide (adsorbant) a été effectuée par centrifugation à une vitesse de 1200 tr/min pendant 3 minutes. Pour quantifier l'adsorption

du CV par le phosphate au fil du temps, les solutions traitées et centrifugées ont été analysées en mesurant l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu UV-1280, à une longueur d'onde de 587,5 nm. Les résultats de cette analyse ont été alignés avec la plage d'étalonnage du colorant CV illustrée dans la (**Figure II-5**).

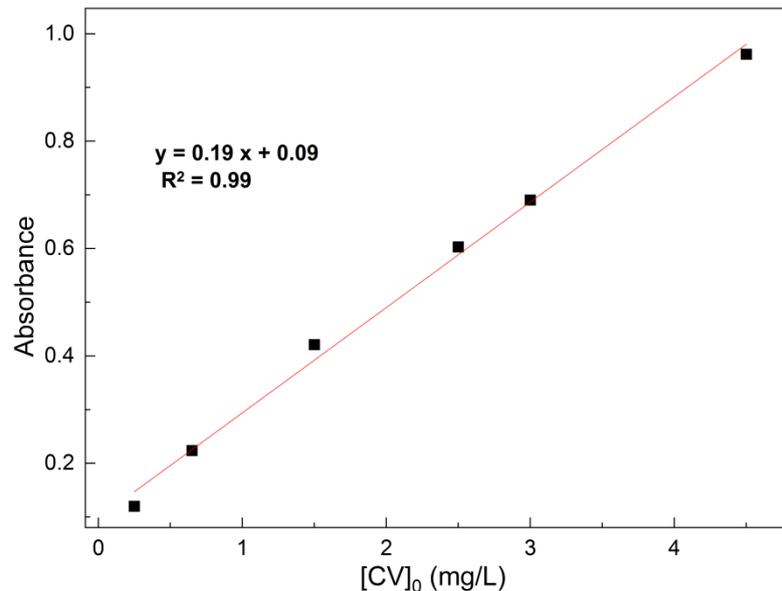


Figure II-5 : Courbe d'étalonnage illustrant l'absorbance en fonction des différentes concentrations de cristal violet (CV) à $\lambda = 587,5$ nm.

II.4 Modélisation non linéaire des données expérimentales

II.4.1 Modélisation non linéaire de la cinétique d'adsorption de CV par la poudre de phosphate

L'analyse cinétique des processus d'adsorption fournit des informations cruciales sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les modèles de cinétiques utilisés pour interpréter l'adsorption de CV par la poudre de phosphates sont ceux basés sur la réaction.

II.4.1.1 Modèle de pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre se présente sous la forme [5] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (\text{II} - 3)$$

Avec :
$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m}$$

Où :

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

C_0, C_t : concentration initiale et résiduelle de la solution du cristal violet (mg/L) ;

V : volume de la solution à traiter (L) ;

m : masse de cristal violet (mg) ;

k_1 : constante de vitesse de la cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

II.4.1.2 Modèle de pseudo-second ordre

Dans certaines situations, la cinétique d'adsorption peut également se conformer à un modèle de second ordre qui est représenté par la formule suivante [6] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II} - 4)$$

Où : k_2 est la constante de vitesse d'une cinétique de second ordre (g. mg. min^{-1}).

II.4.2 Modélisation non linéaire des isothermes d'adsorption de CV par la poudre de phosphate

L'isotherme d'adsorption interprète l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Les deux modèles utilisés pour modéliser les résultats de l'étude expérimentale menée sont ceux de Langmuir et de Freundlich. Ces derniers permettent de caractériser les interactions entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant.

II.4.2.1 Modèle de Langmuir

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante [7] :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (\text{II} - 5)$$

Où :

$\frac{X}{m} = q_e$: capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

C_e : concentration de la solution à l'équilibre (mg/L) ;

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg).

II.4.2.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich se présente sous la forme suivante [8]:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II} - 6)$$

Où :

K_f ($\text{mg/g} (1/\text{mg})^{1/2}$) et n sont les constantes de Freundlich sont associées à la capacité d'adsorption et à l'intensité de l'adsorption de l'adsorbat, respectivement.

Chapitre III

III.1 Caractérisation structurale de la poudre de phosphate de Djebel Onk

III.1.1 Analyse par spectroscopie Infra rouge (IRFT)

Le spectre IRFT de la poudre de phosphate de Djebel Onk (**Figure III-1**) contient les bandes d'absorption caractéristiques de l'hydroxyapatite (HAP) et le carbonate de calcium. Selon Meski et al. [1] et Ziani et al. [1], les bandes à 1218, 1100, 876 et 487 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion des unités tétraédriques PO_4 , qui sont les éléments constitutifs de l'HAP. Les bandes à 3547 et 620 cm^{-1} correspondent à la vibration d'étirement des groupes hydroxyles (O-H) dans la structure de l'HAP. Les bandes observées autour de 1380-1450 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} pourraient être attribuées aux carbonates [3]. Les bandes à 2061, 2005 et 1796 cm^{-1} correspondent aux vibrations de flexion d'étirement des groupes carbonates qui sont les éléments constitutifs du carbonate de calcium.

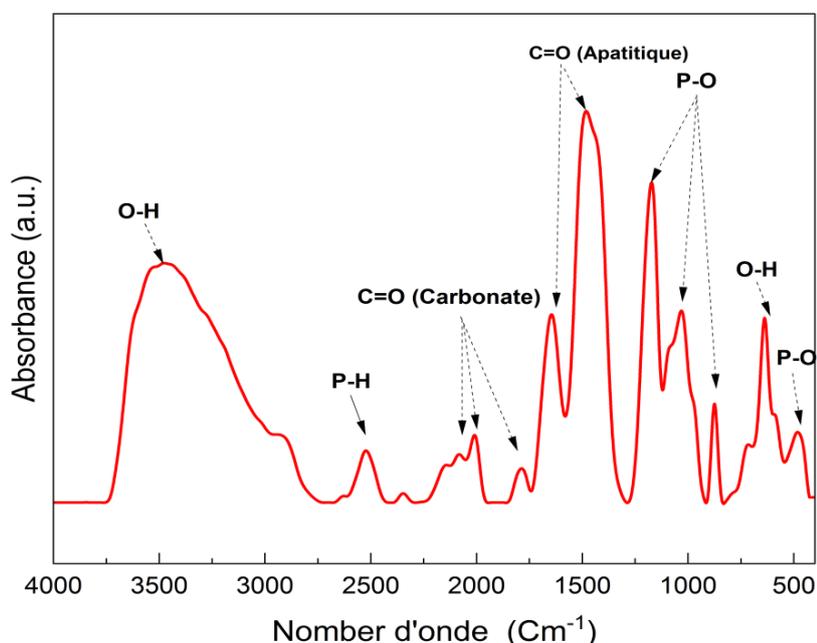


Figure III-1 : Spectre IRFT de la poudre de phosphate de Djebel Onk.

III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer la composition et la structure de la poudre de phosphate de Djebel Onk. Les résultats obtenus dans la gamme de 2θ entre 20° à 55° , comme illustré dans la **Figure III-2**, révèlent une structure composite avec deux phases distinctes : l'hydroxyapatite (HAP), constituant 93% en poids, avec une structure cristalline hexagonale et un groupe spatial P63/m, et le carbonate de calcium, constituant 7% en poids, avec une structure cristalline rhomboédrique et un groupe spatial R-3C [1].

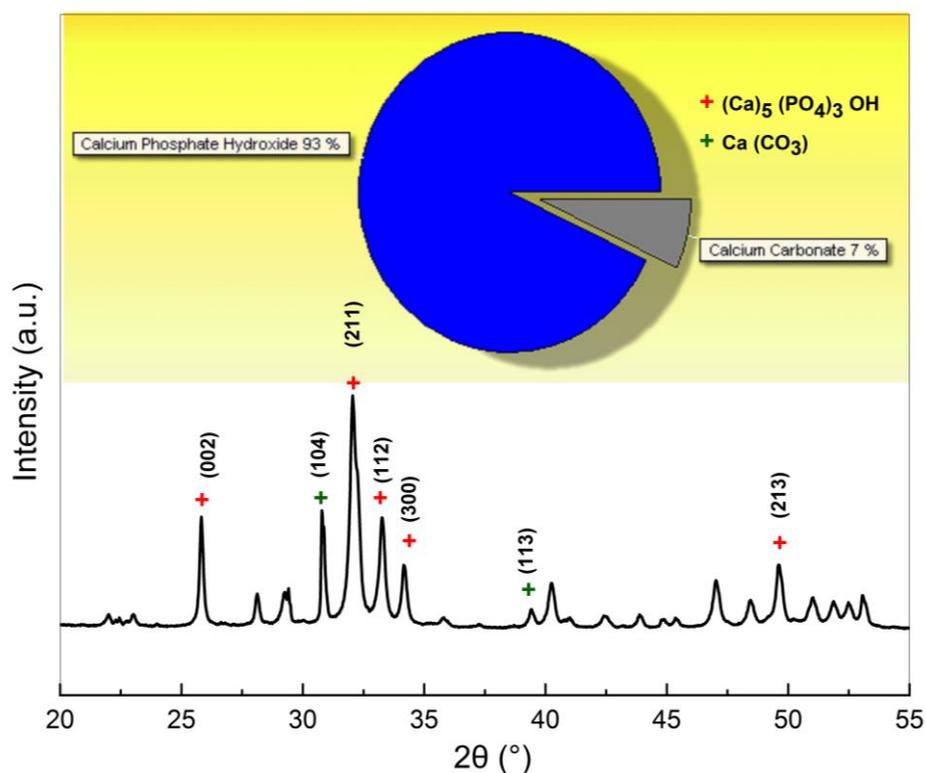


Figure III-2 : Diffractogrammes DRX de la poudre de phosphate de Djebel Onk.

III.1.3 Analyse texturale

Les résultats des analyses texturales présentés dans le **Tableau III-1** exhibent une densité élevée et une porosité notable de la poudre de phosphate, suggérant une structure à porosité modérée. Cette porosité pourrait être avantageuse pour l'adsorption de molécules organiques, comme le colorant cristal violet, ce qui est essentiel pour exploiter pleinement son potentiel en tant que matériau adsorbant.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres caractéristiques de la texture de la poudre de phosphate de Djebel Onk.

Paramètres	Valeurs
Masse volumique réelle (g/cm^3)	2,632
Masse volumique apparente (g/cm^3)	1,121
Volume total poreux (g/cm^3)	0,512
Porosité (%)	57,410
pH _{PCZ}	8,00

Pour le pH de charge zéro (pH_{PCZ}), la valeur mesurée est quasiment identique à celle rapportée dans la littérature [1]. Ainsi, en dessous de cette valeur de $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 8,00$, la surface de la poudre de phosphate est globalement positive, tandis qu'au-dessus, elle devient négative [4].

III.2 Etude de l'adsorption du cristal de violet (CV) par la poudre de phosphate de Djebel Onk

L'adsorption du CV par la poudre de phosphate est influencée par plusieurs paramètres opératoires, notamment la concentration initiale de CV dans la solution, la quantité de la poudre utilisée en tant qu'adsorbant, la température et le pH de la solution. La combinaison de ces paramètres crée des conditions optimales qui permettent d'obtenir un meilleur rendement d'adsorption. En optimisant chacun de ces paramètres, il est possible d'améliorer significativement l'efficacité du processus d'adsorption.

III.2.1 Influence des paramètres opératoires

III.2.1.1 Effet de la concentration initiale de CV et du temps de contact

L'évolution de la quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate en fonction du temps à différentes concentrations initiales de CV est représentée sur la **Figure III-3**. Les résultats révèlent que la quantité de CV adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en solution jusqu'à atteindre un état d'équilibre où la quantité adsorbée demeure constante, indépendamment de la concentration initiale. Cette augmentation s'explique par l'existence d'un fort gradient de concentration entre la solution aqueuse et la surface de la poudre de phosphate. Ce gradient favorise le transfert de masse des molécules de cristal violet de la solution vers l'interface solide-liquide de l'adsorbant, où elles sont piégées et adsorbées [1, 5].

Il est à noter que l'adsorption de CV par la poudre de phosphate se déroule en deux étapes distinctes. La première étape se produit dans les premières 20 minutes en raison de la disponibilité des sites actifs à la surface de la poudre de phosphate, tandis que la deuxième étape est régie par une adsorption de plus en plus lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Cette étape, caractérisée par une quantité d'adsorbant plus faible, indique une diminution progressive des sites actifs disponibles à la surface du phosphate [6].

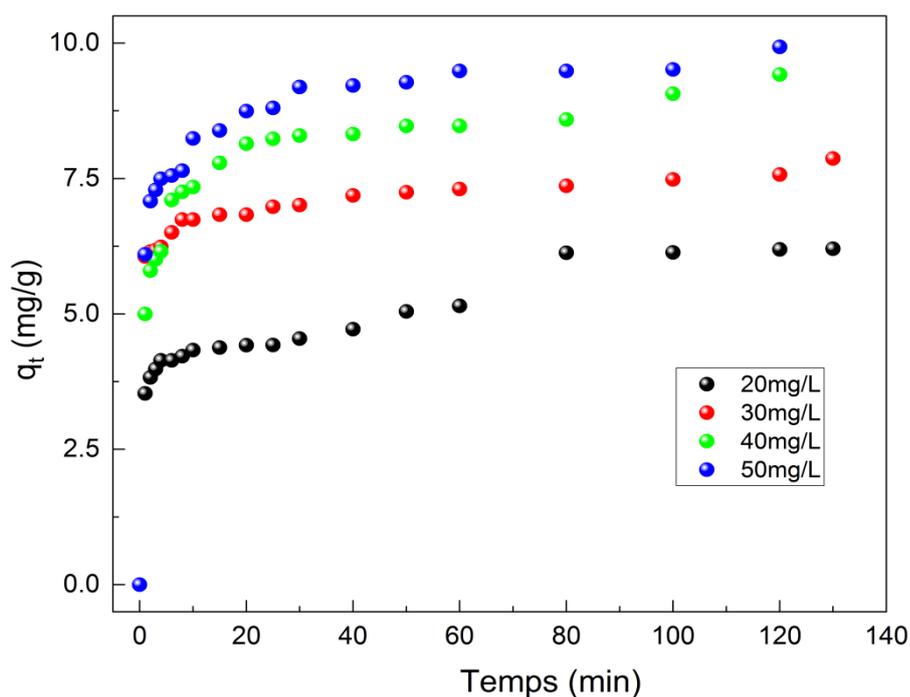


Figure III-3 : Effet du temps de contact adsorbât/adsorbant et de la concentration initiale de CV sur la quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate en fonction du temps. Conditions : pH=7.14, T = 21°C, $m_{phosphate} = 1g$ et $V_{agit} = 200tr/min$.

III.2.1.2 Effet de la masse de l'adsorbant

La surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbât est déterminante dans le processus d'adsorption. Pour étudier l'impact de la masse de la poudre de phosphate sur la quantité de CV adsorbée, des masses : $m_1 = 1 g$, $m_2 = 2 g$, $m_3 = 3 g$ et $m_4 = 4 g$ ont été utilisées avec une concentration initiale de CV égale à 50 mg/L et une température de 21 °C.

Les résultats de cette étude, illustrés sur la **Figure III-4**, indiquent que la quantité d'adsorption de CV diminue au fur et à mesure que la masse de la poudre de phosphate augmente. La masse optimale de poudre pour une adsorption maximale de CV est de 1 g, permettant une adsorption d'environ 10 mg/g. Cependant, lorsque la masse dépasse 1 g, la quantité de CV adsorbée diminue, probablement en raison de l'agglomération des particules de phosphate, ce qui réduit l'agitation et la dispersion des particules, limitant ainsi l'accès aux sites actifs pour l'adsorption [7, 8].

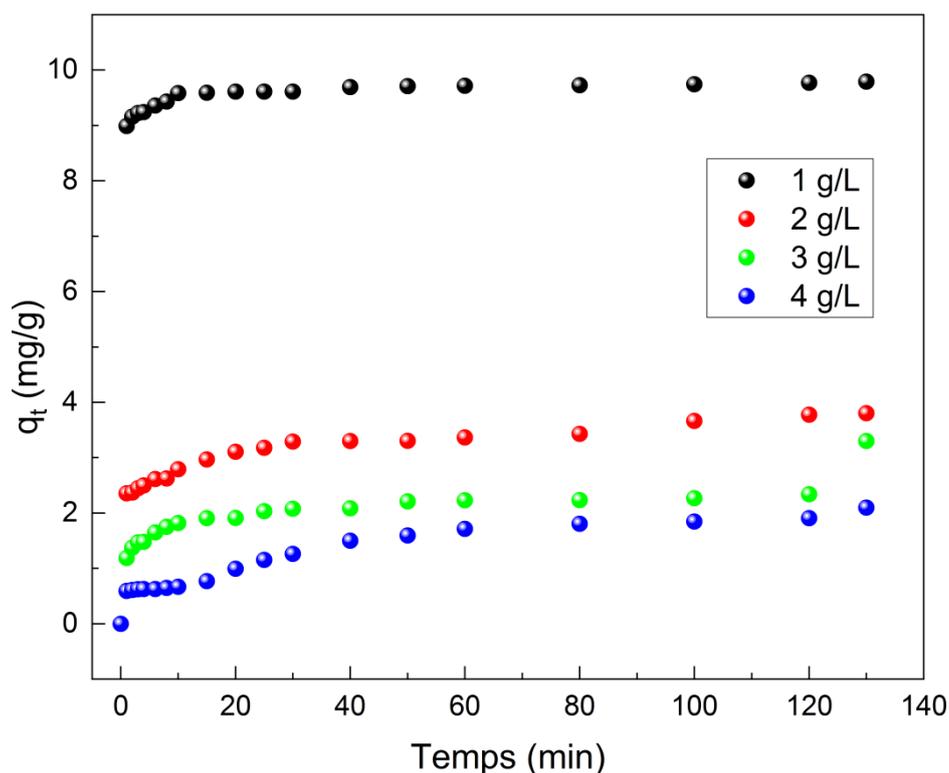


Figure III-4 : Effet de la masse de la poudre de phosphate sur la quantité de CV adsorbée en fonction du temps. Conditions : $[CV]_0 = 50$ ppm, $pH = 7,4$, $T = 21^\circ C$ et $V_{agitation} = 200$ tr/min.

III.2.1.3 Effet du pH de la solution

Le pH de la solution influence fortement le mécanisme d'adsorption, car il détermine la charge de la surface de l'adsorbant ainsi que l'ionisation des adsorbats. L'effet du pH de la solution [3 à 11] sur le comportement d'adsorption du colorant CV par la poudre de phosphate été illustre dans la **Figure III-5**.

L'analyse des courbes de cette figure révèle une augmentation apparente de la quantité de CV adsorbée avec l'augmentation du pH de solution (pH optimal = 11). Cela peut être attribué à la charge négative accrue de la surface de la poudre de phosphate ($pH_{pzc} = 8$), favorisant ainsi les interactions électrostatiques avec les groupes amine positivement chargés du colorant CV [4, 8, 9].

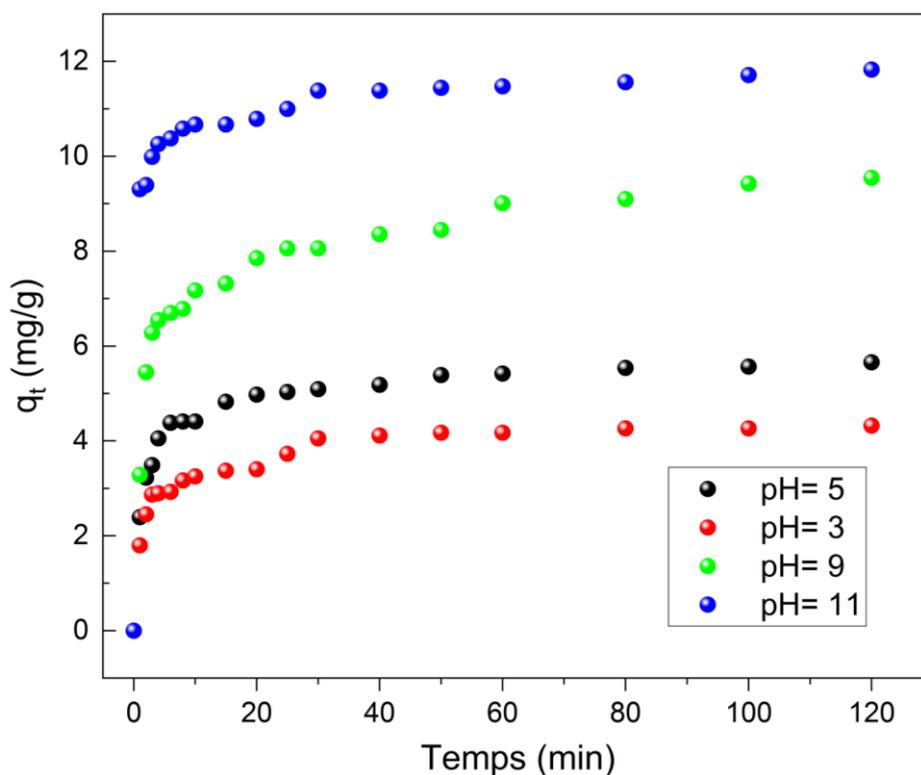


Figure III-5 : Effet de pH de la solution de quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate en fonction du temps. Conditions : $[CV]_0 = 50$ ppm, $m_{phosphate} = 1$ g, $T = 21$ °C $V_{agit} = 200$ tr/min.

III.2.1.4 Effet de la température

L'effet de la température [21°C - 55 °C] sur l'adsorption CV par la poudre de phosphate a été étudié dans les conditions : $[CV]_0 = 50$ mg/L, $m_{phosphate} = 1$ g, $pH = 7,4$ et $V_{agit} = 200$ tr/min. Les résultats représentés dans la Figure III-6 montrent qu'au fur et à mesure que la température augmente, la quantité de CV adsorbée augmente légèrement, indiquant ainsi que l'adsorption de CV par la poudre de phosphate est un processus endothermique. Cette augmentation peut être attribuée au mouvement aléatoire des molécules de CV et des particules de la poudre en suspension, induit par l'agitation thermique. Ce mouvement augmente la probabilité de collisions entre les molécules de CV et les particules de la poudre, conformément à la théorie des collisions, et réduit l'épaisseur de la couche limite, facilitant ainsi l'adsorption [10].

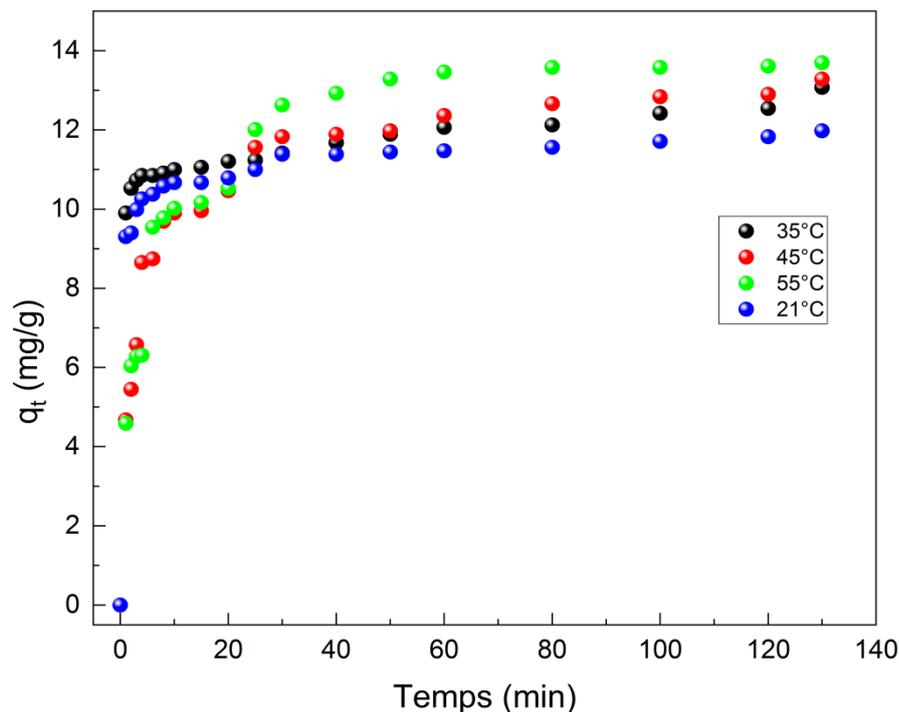


Figure III-

6 :

Effet de la température sur la quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate.

Conditions : $[CV]_0 = 50 \text{ mg/L}$, $m_{\text{phosphate}} = 1\text{g}$, $\text{pH} = 7,4$ et $v_{\text{agitation}} = 200\text{tr/min}$.

III.3 Cinétique et isotherme d'adsorption de CV

L'examen des cinétiques et des isothermes d'adsorption est d'une importance capitale pour le traitement des eaux polluées car il fournit des informations sur la nature du processus d'adsorption, les caractéristiques de surface et l'affinité d'équilibre d'adsorption. Les modèles cinétiques non linéaires de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre (respectivement Éq.1 et Éq.2), ainsi que deux modèles non linéaires d'isothermes d'adsorption, Langmuir (Éq.3) et Freundlich (Éq.4), ont été employés pour interpréter les données d'équilibre [1, 5, 6].

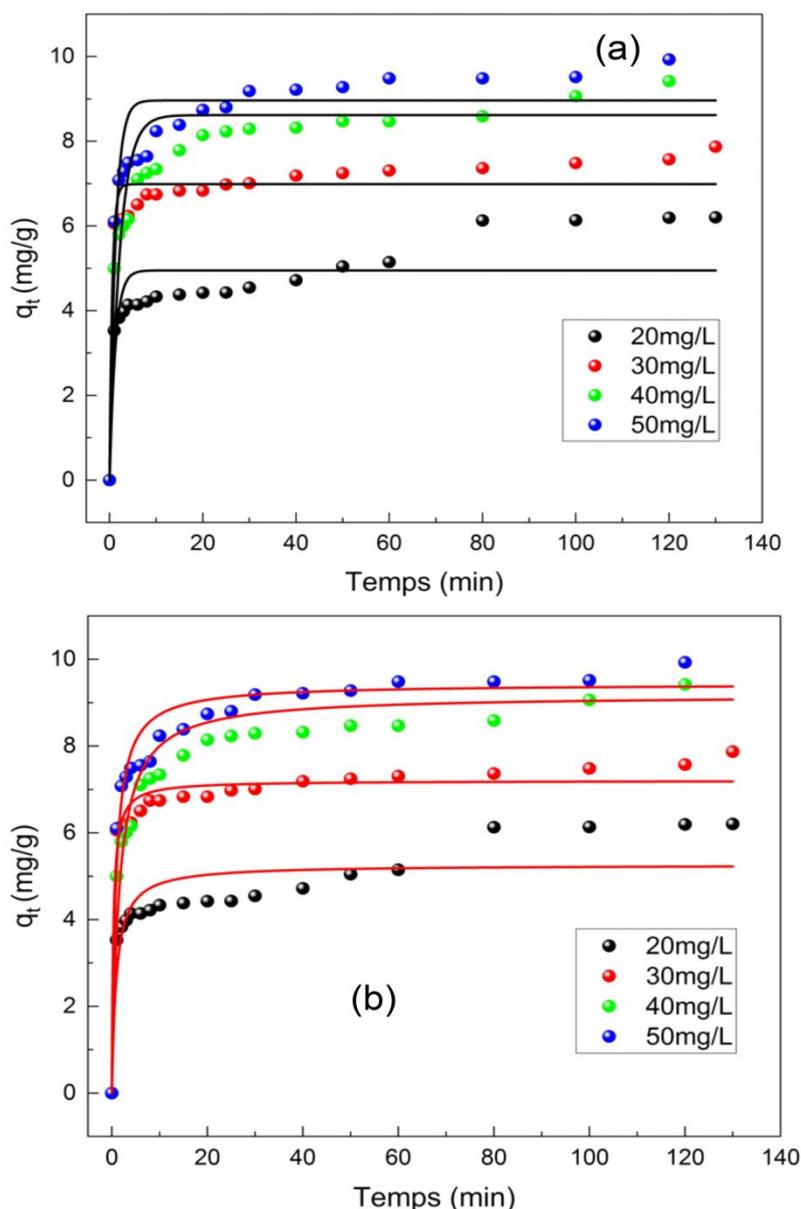
$$q_t = q_e \times [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (\text{III} - 1)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{k_2 q_e t + 1} \quad (\text{III} - 2)$$

$$q_e = \frac{q_{\text{max}} K_L C_e}{K_L C_e + 1} \quad (\text{III} - 3)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III} - 4)$$

où k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse pseudo-premier ordre et k_2 [$\text{g}/(\text{mg}\times\text{min})$] est la constante de vitesse pseudo-second ordre. C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre du colorant CV, q_e (mg/g) est la quantité de CV adsorbée à l'équilibre, q_{max} (mg/g) est la capacité d'adsorption en monocouche de Langmuir, K_L (L/mg) est la constante d'adsorption de Langmuir, K_F ($\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}}/\text{g}$) et $\frac{1}{n}$ sont respectivement les constantes de capacité et d'intensité de Freundlich, liées à l'hétérogénéité de surface [13].



.Figure III-7 :Cinétique de (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre de l'adsorption de CV par la poudre de phosphate. Conditions : $m_{phosphate}=1\text{g}$, $\text{pH}=7,4$, $T=21\text{ }^\circ\text{C}$, $V_{agit} = 200\text{ tr /min}$.

Tableau III-2 : Paramètres des cinétiques d'adsorption de CV par la poudre de phosphate. Conditions : $m_{phosphate}=1g$, $pH = 7,4$, $T=21\text{ }^{\circ}C$, $V_{agit} = 200\text{ tr /min}$.

Cinétique de pseudo-premier ordre			
Concentration initiale de CV (mg/L)	$K_1(\text{min}^{-1})$	R^2	q_{cal}
20	0.451	0.69	4.61
30	1.732	0.70	6.89
40	0.453	0.70	8.61
50	0.795	0.83	8.98
Cinétique de pseudo-second ordre			
Concentration initiale de CV (mg/L)	$K_2(g / (mg \cdot min))$	R^2	q_{cal}
20	0.200	0.79	5.26
30	0.44	0.93	7.20
40	0.074	0.80	9.17
50	0.131	0.92	9.43

D'après les résultats obtenus (**Figure III-7** et **Table III-2**), et en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation R^2 , l'adsorption du cristal violet par la poudre de phosphate suit bien une cinétique de pseudo-second ordre. Cela signifie que la quantité de CV adsorbée est proportionnelle au carré de la différence entre la concentration de l'adsorbant et la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre [11].

La cinétique de pseudo-second ordre suggère également que le processus d'adsorption est contrôlé par des interactions chimiques entre le CV et les sites actifs à la surface de la poudre de phosphate, plutôt que par des interactions physiques ou par diffusion. Ce type de cinétique est souvent observé dans les processus d'adsorption où il y a une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbât, indiquant que des liaisons chimiques, telles que des liaisons covalentes ou ioniques, jouent un rôle significatif dans le processus d'adsorption [12].

Tableau III-3 : Paramètres des isothermes d'adsorption de CV par la poudre de phosphate. Conditions : pH=7,4 $m_{\text{phosphate}}=1\text{g}$, $T=21^\circ\text{C}$, $V_{\text{agit}} = 200 \text{ tr /min}$.

Modèle	Paramètres	
Freundlich	$K_F(\text{mg}^{1-\frac{1}{n}} \cdot \text{L}^{\frac{1}{n}}/\text{g})$	1,11
	n^{-1}	0,98
	R^2	0,996
Langmuir	$K_L (\text{mg/g})$	0,135
	$q_{\text{max}} (\text{mg/g})$	10,54
	R^2	0,996

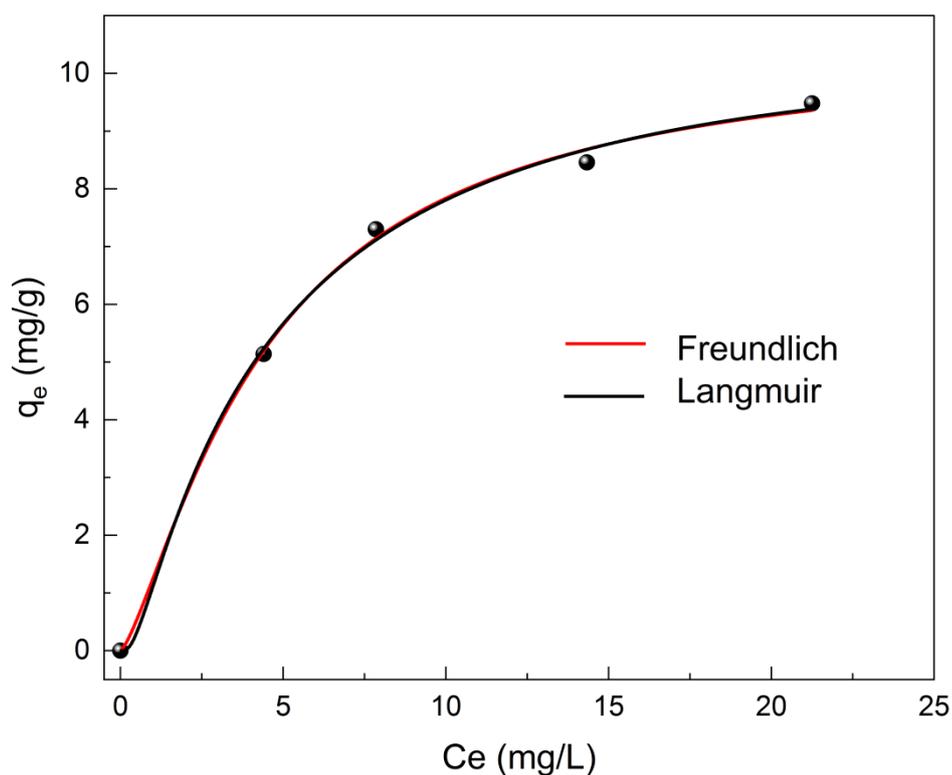


Figure III-8 : Isotherme d'adsorption de CV sur la poudre de phosphate. Conditions :

$m_{\text{phosphate}}=1\text{g}$, pH=7.4, $T=21^\circ\text{C}$, $V_{\text{agit}} = 200 \text{ tr /min}$.

D'après les résultats de la **Table III-3** et de la **Figure III-8**, et en se basant sur les valeurs des coefficients de corrélation (R^2), les deux modèles (Langmuir et Freundlich) ajustent bien les points expérimentaux de l'adsorption du cristal violet. Cela indique que l'adsorption du cristal violet sur le phosphate suit à la fois le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Le modèle de Langmuir suggère que l'adsorption se fait sur une surface homogène avec une énergie d'adsorption uniforme et une capacité d'adsorption maximale fixe, ce qui implique une adsorption en monocouche. En revanche, le modèle de Freundlich suppose une adsorption multi layer avec des sites d'adsorption ayant des énergies différentes.

Conclusion générale

Ce mémoire décrit le travail réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bouira sur l'adsorption du colorant cristal violet (CV) par la poudre de phosphate obtenue de gisements de phosphate de Djebel Onk de la région de Tébessa-Algérie.

La caractérisation de la poudre de phosphate par FTIR et DRX a révélé la présence de deux phases distinctes. La phase majoritaire est l'hydroxyapatite (HAP), estimée à 93 %, tandis que la phase minoritaire est le carbonate de calcium (CaCO_3), estimée à 7 %.

L'étude du processus d'adsorption du colorant cristal violet par la poudre de phosphate en fonction du temps de contact, de la concentration initiale de CV, du pH de la solution et de la température a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de 60 minutes ;
- La quantité de CV adsorbée par la poudre de phosphate augmente avec l'augmentation de la concentration initiale ;
- L'augmentation de la masse de la poudre de phosphate ne favorise pas l'adsorption de CV ;
- Les conditions optimales assurant la meilleure quantité adsorbée sont : température $T = 55^\circ\text{C}$, concentration initiale de $[\text{CV}]_0 = 50$ ppm, masse de poudre : $m_{\text{phosphate}} = 1\text{g}$ dans un litre de solution et $\text{pH} = 11$.
- Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont tous deux appropriés pour décrire l'adsorption de CV. Cependant, la faible gamme de concentration étudiée ne permet pas de déterminer clairement le mécanisme d'adsorption spécifique utilisé ;
- La cinétique d'adsorption de CV par la poudre de phosphate suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Malgré les limites de cette étude, telles que la nécessité de davantage de recherches pour optimiser les processus d'adsorption, les implications pratiques de ces résultats sont prometteuses pour la préservation de l'environnement. En envisageant des perspectives futures axées sur l'amélioration des techniques de traitement des eaux usées industrielles, ce travail contribue de manière significative à la recherche en Génie environnement et souligne l'importance de poursuivre les efforts dans ce domaine crucial pour la durabilité de notre planète.

Bibliographie

Introduction générale

- [1] Gupta, V.K., Suhasini, A. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313-2342.
- [2] Foo, K.Y., Hameed, B.H. (2009). Utilization of biosorbents for the removal of synthetic dyes from water and wastewater. *Bioresource Technology*, 101(14), 2686-2702.
- [3] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24(4), 1-39.

Chapitre I

- [1] Martinez, E., Farré, M., Barcelo, D. (2008). Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement. *Techniques de l'Ingénieur*, P 3820.
- [2] Gücek, A., Sener, S. S., Bilgen, S., Mazmancı, M.A. (2005). Adsorption and kinetic studies of cationic and anionic dyes on pyrophyllite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 53-60.
- [3] Chen, Y., Wang, F., Duan, L., Yang, H., Gao, J. (2016). Tetracycline adsorption onto rice husk ash, an agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 222, 487-494.
- [4] Boultif, L. (2009). Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie.
- [5] Po-Hsiag, C., Zhaohui, L., Jiin-Shuh, J., Wei-Teh, J., Chih-Jen, W., Kao-Hung, L. (2012). Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, 67-68, 158-163
- [6] AMEN, adsorption-définitions et explications, [Thechno-Science.net](http://www.lenntech.net).
- [7] Lenntech. Adsorption. <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>
- [8] Pouretedal, H.R., Sadegh, N. (2010). Effective removal of amoxicillin, cephalixin, tetracycline and penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *Journal of Water Process Engineering*, 1, 64-73.

- [9] Ruthven, D.M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons.
- [10] Weber, W.J. Jr., Van Vliet, B.M. (1980). In Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase (eds. Suffet I.H. & McGuire, M.J.). Ann Arbor Science, Ann Arbor Michigan.
- [11] Cardot, C. (1999). Les traitements de l'eau par les procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Edition ELLIPSES.
- [12] Meski, S. (2012). Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie.
- [13] Ania, C.O., Para, J.B., Pis, J.J. (2002). Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds Removal. Fuel Processing Technology, 77-78, 337-343.
- [14] Riaz, Q., Abdul Hameed, R. (2002). A study of Adsorption of phenol by activated carbon from aqueous solutions. Journal of Chemistry, 26, 357-361.
- [15] Bouchemal, F., Achour, S. (2007). Essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain. Journal Larhyss, 6, 81-89.
- [16] Giles, C.H., Smith, D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755-76.
- [17] Akou, N. (2010). Adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillage de la cote de Bejaia. Mémoire de Magister, Université de Bejaia, Algérie.
- [18] Moubarak, F., Talbi, M. (2012). Elimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel « les pelures de bananes ». 28/06/2012.
- [19] Flandrin-Bletty, M. (1991). Technologie et chimie des textiles. 2ème Editions, Toulouse : CEPADUES.
- [20] Ben Osman, M. (2014). Sensibilité de la réaction de conversion de l'éthanol en n-butanol à la structure des hydroxyapatites : mode de fonctionnement. Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, France.
- [21] Demnati, I. (2011). Développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenus par projection plasma à basse énergie : application aux implants biomédicaux. 13/10/2011.
- [22] Koesukwiwat, U., Jayanta, S., Leepipatpiboon, N. (2007). Solid-phase extraction for multiresidue determination of sulfonamides, tetracyclines and pyrimethamine in Bovine's milk. Journal of Chromatography A, 1149, 102-111.

- [23] Spongberg, A.L., Witter, J.D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. *Science of the Total Environment*, 397, 48-157.
- [24] Muriuki, F., Ogara, W., Njeruh, R., Mitema, E. (2001). Tetracycline residue levels in cattle meat from Nairobi slaughterhouse in Kenya. *Journal of Veterinary Science*, 2, 97-101.
- [25] Cardot, C. (1999). Les traitements de l'eau par les procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus. Edition ELLIPSES.
- [26] Weber, W.J. Jr., Van Vliet, B.M. (1980). In Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase (eds. Suffet I.H. & McGuire, M.J.). Ann Arbor Science, Ann Arbor Michigan.

Chapitre II

- [1] Martinez, E., Farré, M., Barcelo, D. (2008). Techniques de détermination de composés organiques dans l'environnement. *Techniques de l'Ingénieur*, P 3820.
- [2] Meski, S., Tazibt, N., Khireddine, H., Ziani, S., Biba, W., Yala, S., Qidane, D., Boudjouan, F., Moussaoui, N. (2019). Synthesis of hydroxyapatite from mussel shells for effective adsorption of aqueous Cd(II). *Water Science and Technology*, 80, 1-12.
- [3] Morrison, W.H. (1984). Aqueous adsorption of anions onto oxides at pH levels above the point of zero charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1(100), 121-127.
- [4] Zamoume, O. (2013). Etude de systèmes fixateurs à libération prolongée. Thèse de Doctorat, Université de Tizi-Ouzou, Algérie.
- [5] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substance. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24, 1-39.
- [6] Boultif, L. (2009). Optimisation des paramètres de détection et de quantification des résidus d'antibiotiques dans le lait par chromatographie liquide haute performance (HPLC). Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie.
- [7] Jeong, J.S., Song, W., Cooper, W.J., Jung, J., Greaves, J. (2010). Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*, 78, 533-540.
- [8] Edeline, F. (1992). L'épuration physico-chimique des eaux théorie et technologie. Edition Liège Cebedoc Paris Lavoisier.

Chapitre III

- [1] Meski, S. (2012). Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia, Algérie.
- [2] Meski, S., Ziani, S., Khireddine, H., Yataghane, F., & Ferguene, N. (2011). Elaboration of the hydroxyapatite with different precursors and application for the retention of the lead. *Water Science and Technology*, 63, 2087-2096.
- [3] Agrawal, K., Singh, G., Puri, D., & Prakash, S. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite powder by sol gel method for biomedical application. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10, 727-734.
- [4] Deniz, F., & Saygideger, S. D. (2010). Investigation of adsorption characteristics of Basic Red 46 onto gypsum: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 262, 161-165.
- [5] Li, G., Zhang, D., Wang, M., Huang, J., & Huang, L. (2013). Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98, 273-282.
- [6] Tran, V. S., Ngo, H. H., Guo, W., Ton-That, C., Li, J., Jixiang, L., & Liu, Y. (2017). Removal of antibiotics (sulfamethazine, tetracycline and chloramphenicol) from aqueous solution by raw and nitrogen plasma modified steel shavings. *Science of the Total Environment*, 601–602, 845-856.
- [7] Shao, L., Ren, Z., Chen, G., & Zhang, L. (2012). Facile synthesis, characterization of a MnFe₂O₄/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. *Materials Chemistry and Physics*, 135, 16-24.
- [8] Po-Hsiag, C., Zhaohui, L., Jiin-Shuh, J., Wei-Teh, J., Chih-Jen, W., & Kao-Hung, L. (2012). Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite. *Applied Clay Science*, 67–68, 158-163.
- [9] Pérez, J. T., Gérente, C., & Sustainable, Y. A. (2012). Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20, 524-529.
- [10] Ghadim, E. E., Manouchehri, F., Soleimani, G., Hosseini, H., Kimiagar, S., & Nafisi, S. (2013). Adsorption properties of tetracycline onto graphene oxide: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Plos One*, 8.

- [11] Margzali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H., & Marzbali, T. H. (2016). Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study. *Process Safety and Environment Protection*, 102, 700-709.
- [12] Juang, R. S., Tseng, R. L., Wu, F. C., & Lee, S. H. (1996). Liquid phase adsorption of phenol and its derivatives on activated carbon fibers. *Separation Science and Technology*, 31, 1915-1931.
- [13] Giles, C. H., & Smith, D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765

Résumé

L'utilisation de l'adsorption sur la poudre de phosphate récupérée des gisements de Djebel Onk de la région de Tebessa-Algérie, est proposée comme solution pour le traitement des eaux contaminées par les colorants. Les résultats ont montré que le phosphate de Djebel Onk peut être efficace pour l'adsorption du colorant cristal violet grâce à ses propriétés physico-chimiques favorables. L'adsorption est optimale dans des conditions spécifiques de masse d'adsorbant, de concentration de colorant, de pH et de température. Les isothermes d'adsorption suivent un modèle de type Langmuir, indiquant une adsorption monomoléculaire, et les cinétiques d'adsorption confirment un processus rapide et spontané. Le phosphate de Djebel Onk apparaît donc comme un adsorbant prometteur, écologique et viable pour le traitement des eaux polluées.

Mots clés : phosphates naturels, adsorption, cristal violet, traitement des eaux polluées

Abstract

The use of adsorption on phosphate powder sourced from the Djebel Onk deposits in the Tebessa region of Algeria is proposed as a solution for treating water contaminated by dyes. The results have shown that Djebel Onk phosphate can be effective in adsorbing crystal violet dye due to its favorable physicochemical properties. Adsorption is optimal under specific conditions of adsorbent mass, dye concentration, pH, and temperature. The adsorption isotherms follow a Langmuir-type model, indicating monomolecular adsorption, and the adsorption kinetics confirm a rapid and spontaneous process. Therefore, Djebel Onk phosphate appears to be a promising, eco-friendly, and viable adsorbent for treating polluted water.

Keywords: natural phosphates, adsorption, crystal violet, polluted water treatment

ملخص

اقترح استخدام الامتزاز على مسحوق الفوسفات المستخرج من رواسب جبل عنق في منطقة تبسة بالجزائر كحل لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ. وقد أظهرت النتائج أن فوسفات جبل عنق يمكن أن يكون فعالاً في امتصاص صبغة الكريستال البنفسجي بفضل خصائصه الفيزيائية والكيميائية المواتية. الامتزاز يكون مثاليًا في ظل ظروف محددة من كتلة الممتز، وتركيز الصبغة، ودرجة الحموضة، ودرجة الحرارة. تتبع إيزوثرمات الامتزاز نموذجًا من نوع لانجمير، مما يشير إلى امتزاز جزيئي منفرد، وتؤكد حركيات الامتزاز عملية سريعة وعفوية. وبالتالي، يبدو أن فوسفات جبل عنق هو ممتز واعد، وصديق للبيئة، وقابل للتطبيق لمعالجة المياه الملوثة.

الكلمات المفتاحية: الفوسفات الطبيعي، الامتزاز، الكريستال البنفسجي، معالجة المياه الملوثة