

DEDICASES

A mon père.

A ma chère mère.

A ma sœur : Hannane .

Ainsi toute la famille Abdelmalek

A tous mes amis spécialement :

Khalissa, Torkia, Fattoum, FATHIA, Naima, Mazori, Imen, Selma.

Et toute la promotion 2013-2014 chimie industrielle.

A Abdelmoumene.

Yamina.

Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.

Je tiens à remercier très sincèrement ma enseignante madame « ATMANI Fatiha », mon promotrice et directrice de ce mémoire, pour sa contribution à ce travail avec une formidable compétence. Vous m'avez tant aidé et supporté au moment où j'en avais le plus besoin.

Aucun mot ne pourrait exprimer mes remerciements et ma gratitude, et que le présent travail soit un témoignage de ma très haute reconnaissance et mon profond respect.

Merci pour tout.

Je remercie également les membres de jury ; président et examinateurs qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.

J'adresse mes remerciements aussi à tout le personnel de département de chimie industrielle; mes enseignants, les ingénieurs et les techniciens. Avec une mention spéciale pour M Bouras.

Enfin, j'exprime mes vifs remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire surtout Mounir et Chaoual.

SOMMAIRE

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Introduction générale	1
Chapitre I : Le phosphore et méthodes d'élimination en milieu aqueux	
I.1.Introduction.....	3
I.2.Généralités sur les eaux usées	
I.2.1.Les eaux usées urbaines.....	3
I.2.2.les eaux usées industrielles.....	4
I.2.3. Risques liée à l'évacuation des eaux usées.....	4
I.3.Pollution des eaux par le Phosphore et procédées de traitement.....	4
I.3.1.Utilisation du phosphore.....	4
I.3.2.Origine du phosphore dans les eaux.....	5
I.3.3.Formes du phosphore dans les eaux usées.....	6
I.3.4.Eutrophisation.....	8
I.3.5.Teneur en phosphore dans les effluents.....	8
I.3.6.Les rejets d'effluents liquides face à la réglementation.....	9
I.4.Méthodes d'élimination du phosphore	
I.4.1.Traitement biologique.....	10
I.4.2.Traitement physicochimiques.....	11
I.4.2.1.Coagulation-floculation.....	11
I.4.2.2.La précipitation.....	12
I.4.2.3.Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	12
Conclusion.....	12

Chapitre II : Phénomène d'adsorption et adsorbants

II.1.Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1.1.Définition.....	13
II.1.2.Type d'adsorption.....	13
II.1.3.Mécanisme d'adsorption.....	14
II.1.4.Types d'isotherme.....	15
II.1.5.Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté.....	15
II.1.5.1.Modèle de Freundlich.....	15
II.1.5.2.Modèle de Langmuir.....	16
II.1.5.3.Modèle de Temkin.....	17
II.1.6.Modélisation des cinétiques d'adsorption en phase liquide.....	18
II.1.6.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	18
II.1.6.2.Modèle de la cinétique du pseudo second ordre.....	19
II.1.6.3.Modèle de diffusion intra-particulaire.....	20
II.1.7.Aspects énergétiques de l'adsorption.....	20
II.2.Adsorbants	
II.2.1.Définition.....	21
II.3.Synthèse bibliographique.....	21
II.4.Conclusion.....	24

Chapitre III : Matériel, Méthodes d'analyse et caractérisation du matériau

III.1.MATERIELS ET METHODES

III.1.1.Produits.....	25
III .1.2.Appareillage.....	25
- Mode opératoire.....	26
III.2 Présentation et caractérisation de l'adsorbant.....	27
III.2.1 Présentation de l'adsorbant.....	27
III.2.2.Prétraitement de l'adsorbant.....	27
III.2.3.Caractérisation.....	28
III.2.3.1.Composition chimique.....	28
III.2.3.2.Analyse par spectroscopie infrarouge.....	28
III.2.4.Activation des adsorbants.....	30
III.2.4.1.Effet du traitement thermique.....	30

Chapitre IV : Etude expérimentale de l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs.

IV .RESULTATS ET DISCUSIONS

IV.1.Etude paramétrique de l'élimination des orthophosphate.....	31
IV.1.1.Effet du temps de contact.....	31
IV.1 .2.Influence de la masse des coquilles d'œufs.....	32
IV.1.3.Effet de la concentration initiale de la solution.....	33
IV.1.4.Effet du pH.....	34
IV.1.5.Influence de la température.....	36
IV.1.6.Effet de la granulométrie.....	37
IV.2.Etude de l'équilibre d'adsorption.....	38
IV.2.1.Isotherme d'adsorption des orthophosphate.....	39

IV.2.2.Application des modèles d'adsorption.....	40
IV.3.Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	42
IV.3.1.Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	43
IV.3.2.Application des modèles de réaction de surface.....	44
IV.4.Evaluation des paramètres thermodynamiques.....	48
IV.5.Application du traitement à un effluent réel.....	49
Conclusion générale.....	52

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sans eau aucun organisme ne peut vivre.

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec de traitements insuffisants, cela provoque la dégradation de l'écosystème [1].

La concentration d'activités agricoles, y compris la fertilisation des sols, l'élevage des volailles et certaines industries agroalimentaires sont à l'origine des fortes concentrations de phosphore dans les eaux. Le phosphore est l'un des principaux éléments nutritifs qui provoque l'eutrophisation dans les milieux aquatiques à des teneurs supérieures à 0,2 mg .L⁻¹. Mais c'est aussi, le facteur limitant à ce phénomène s'il en est éliminé.

Dans les technologies de traitements des eaux usées, différentes techniques ont été utilisées pour la déphosphatation. Les méthodes biologiques et le traitement physico-chimique sont largement utilisés pour l'élimination du phosphore.

L'adsorption avec le charbon actif est l'une des techniques les plus efficaces. Mais avec des matériaux non onéreux, elle serait encore plus économique, en valorisant par exemple certains rejets tels que les coquilles d'œufs.

Dans ce contexte, nous avons mené une étude pour tester et évaluer l'efficacité d'élimination des orthophosphates par adsorption sur les coquilles d'œufs.

Ce travail s'articule autour des chapitres suivants :

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les eaux usées et donne un aperçu sur le phosphore, la pollution qu'il engendre et son élimination des effluents.

Dans le deuxième chapitre, nous abordons le phénomène d'adsorption, nous avons présenté aussi une synthèse des différentes travaux publiés en matière d'adsorption du phosphore sur différents matériaux.

Le troisième chapitre porte sur une présentation et une caractérisation du matériau adsorbant utilisé dans cette étude

Introduction générale

Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'influence des paramètres opératoires menant à une meilleure élimination du phosphore. Nous avons étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption, et enfin, nous avons appliqué les paramètres optimaux sur un effluent réel.

Enfin, ce travail se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus lors de cette étude et trace quelques perspectives.

Liste de figures

Figure I.1. Transport du phosphore par les eaux de ruissellement.....	06
Figure I.2. Diagramme de spéciation du phosphore.....	08
Figure I.3. Courbe de relargage et de Réabsorption du phosphore	10
Figure I.4. Principe de la déphosphatation biologique.....	11
Figure II.1. Schéma présentatif de la cinétique d'adsorption	14
Figure II.1. Schéma de dispositif expérimental.....	26
Figure II.2. Les coquilles d'œufs après séchage et broyage.....	27
Figure II.3. Spectre Infrarouge des coquilles d'œufs.....	29
Figure III.4. Evolution du rendement d'élimination des orthophosphates par des coquilles d'œufs sans calcination en fonction de temps.....	30
Figure IV.1. Effet du temps de contact sur l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs. ($C_0=10\text{mg/l}$, $C_{ads} = 3\text{g/l}$, $\text{pH}_i = 6,75$, $d=100\mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$).....	31
Figure IV.2. Effet de la dose des coquilles d'œufs sur l'élimination des orthophosphates ($C_0=50\text{mg/l}$, $\text{pH}_i = 6,75$, $d=100\mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$).....	33
Figure IV.3. Evolution de la quantité des orthophosphates adsorbées en fonction du temps ($C_{ads} = 3\text{g/l}$, $\text{pH}_i = 6,75$, $d=100\mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$).....	34
Figure IV.4. Evolution du rendement d'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction du temps ($C_{ads} = 3\text{g/l}$, $\text{pH}_i = 6,75$, $d=100\mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ t}.\text{min}$).....	34
Figure IV.5. Evolution de quantité adsorbée des orthophosphate par les coquilles d'œufs en fonction de temps ($C_0=50\text{mg/l}$, $C_{ads}=3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$, $d=100\mu\text{m}$).....	35

Figure IV.6. Evolution du rendement d'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction du temps. <i>($C_0=50\text{mg/l}$, $C_{ads}=3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$, $d=100\mu\text{m}$)</i>	36
Figure IV.7. Evolution de la quantité d'orthophosphates adsorbée en fonction du temps <i>($C_0=50\text{mg/l}$, $C_{ads}=3\text{g/L}$, $\text{pH}_i=6,75$, $N=200\text{tr/min}$, $d=100\mu\text{m}$)</i>	37
Figure IV.8. Effet de diamètre sur l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs <i>($C_0=50\text{mg/L}$; $C_{ad}=3\text{g/L}$; $\text{pH}_i = 6,75$; $T= 22^\circ\text{C}$; $N=200\text{ t/min}$)</i>	38
Figure IV.9. Isotherme d'adsorption des orthophosphates sur les coquilles d'œufs <i>($\text{pH}=6,75$, $C_{ads} =3\text{g/L}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d=100\mu\text{m}$)</i>	39
Figure IV.10. Adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs selon le modèle de Langmuir <i>($C_{ads} =3\text{g/L}$; $\text{pH}=6,75$; $T=22^\circ\text{C}$; $N=200\text{t/min}^1$)</i>	40
Figure IV.11. Adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs selon le modèle de Freundlich <i>($C_{ads} =3\text{g/L}$; $\text{pH}=6,75$; $T=22^\circ\text{C}$; $N=200\text{ tr/min}$)</i>	41
Figure IV.12. L'isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin <i>($C_{ads} = 3\text{g/l}$; $\text{pH} = 6,75$; $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$)</i>	41
Figure IV.16. Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes concentrations de polluant.....	45
Figure IV.17. Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes concentrations de l'adsorbant.....	45
Figure IV.18. Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes valeurs de pH.....	46
Figure IV.19. Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes températures.....	46
Figure IV.20. Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes granulométries de l'adsorbant.....	47
Figure IV.21. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	49

Figure IV.22. Evolution de la quantité adsorbée des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction de temps.

($C_{ads}=3\text{g/L}$; $C_0 = 13,1\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,75$; $N=200\text{tr/min}$).....50

Figure IV.23. Evolution le rendement d'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction de temps

($C_{ads}=3\text{g/L}$; $C_0 = 13,1\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,75$; $N=200\text{tr/min}$).....51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Sources de phosphore dans l'environnement	4
Tableau I.2. Composition moyenne des effluents de l'industrie laitière.....	7
en Algérie et en France.	
Tableau II.1. Principaux modèles d'équilibre « monosoluté »... ..	18
Tableau II.2. Principales propriétés texturales des adsorbants.....	21
Tableau II.3. Travaux antérieurs sur l'élimination du phosphore par des matériaux organiques.....	22
Tableau II.4. Travaux antérieurs sur l'élimination des phosphores par des matériaux minéraux.....	23
Tableau II.5. Analyse chimique (en %) des coquilles d'œufs.....	28
Tableau II.6. Identification des spectres IR des coquilles d'œufs avant adsorption.....	29
Tableau IV.1. Valeurs du temps de contact obtenues par d'autres travaux.....	32
Tableau IV.2. Valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.....	42
Tableau IV. 3. Les paramètres du modèle Weber-Morris.....	43
Tableau IV.4. Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre.....	47
Tableau IV.5. Paramètres thermodynamiques.....	49
Tableau IV.6. Les caractéristiques initiales de l'effluent.....	50

I.1.Introduction

Les eaux usées sont des eaux altérées par des activités humaines à la suite d'un usage domestique, industriel, artisanal, agricole ou autre. Elles sont considérées comme polluées et doivent être traitées.

Elles peuvent être parfois qualifiées d'eaux grises lorsqu'il s'agit d'eaux peu chargées en matières polluantes par exemple des eaux d'origine domestique. On parle d'eaux noires lorsqu'elles contiennent diverses substances plus polluantes ou plus difficiles à éliminer tels que des matières fécales, des produits cosmétiques ou tout type de sous-produit industriel.

I.2. Généralités sur les eaux usées

I.2.1.Les eaux usées urbaines

Elles comprennent les eaux usées domestiques ménagères (eaux de toilettes, eaux de lessives, eaux de cuisine), les eaux de vanne (mines et matières fécales) et les eaux de ruissellement qui avec elles entraînent toutes sortes de déchets minéraux et organiques.

Les impuretés contenues dans les eaux usées urbaines comprennent des matières minérales et des matières organiques qui sont entraînées par le courant liquide sous forme de matières en suspension (décantables, flottantes et colloïdales) ou en proportion plus ou moins grande dissoute dans l'eau.

A ces matières s'ajoutent des microorganismes susceptibles de dégrader les matières organiques et de provoquer des fermentations putrides.

Un des principaux critères d'une eau usée urbaine est sa biodégradabilité rendue possible par l'existence d'une alimentation équilibrée pour les bactéries azotées et phosphorées.

On admet que dans une communauté, pour un pays ou une région donnée et selon les conditions d'approvisionnement en eau, du niveau de la vie, et du mode de raccordement aux égouts qu'un habitant rejette une quantité moyenne de pollution fixe et bien déterminée.

On estime pour cela et selon les cas, que ces rejets contiennent de l'ordre de 3 à 4 g par personne et par jour de phosphore correspondant à 30-50% d'origine humaine et 50-70% d'origine industrielle. Cette quantité est jugée suffisante pour produire 10 kg d'algues planctoniques.

I.2.2 Eaux usées industrielles

Les rejets industriels sont susceptibles de créer des nuisances importantes. La variété de produits rejetés, toxiques ou consommateurs d'oxygène, nécessite une investigation propre à chaque type d'industrie et le recours à un processus de traitement spécifique.

I.2.3 Risques liée à l'évacuation des eaux usées

Les eaux résiduaires domestiques et industrielles, contiennent de nombreuses matières qui présentent à des titres divers, selon les quantités mises en jeu, des dangers de diverses natures pour les milieux récepteurs ou leurs utilisateurs.

La pollution des eaux de diverses origines et natures se manifeste généralement sous quatre formes principales : elle peut être d'origine organique, microbiologique, toxique ou enfin minérale. A chacune de ces formes de pollution correspond nécessairement une modification du milieu récepteur qui se traduit indirectement et à plus ou moins long terme, par des rejets. Donc l'élimination de tout ou d'une partie des différents éléments constitutifs des eaux résiduaires est imposée par limitation des risques nuisant à l'évacuation de ces éléments vers les milieux récepteurs diluants.

I. 3 Pollution des eaux par le Phosphore et procédées de traitement

Le phosphore P est le onzième constituant de la croûte terrestre. Il est presque entièrement extrait des sols (gisements miniers) sous forme de phosphates de calcium dont l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ et l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Les gisements sont principalement exploités aux États-Unis (Floride), en Russie, en Afrique du Nord et en Océanie.

I.3.1.Utilisation du phosphore

L'extraction annuelle de minerais phosphorés représente environ 200 millions de tonnes de minerai brut. La production se répartit sur différents secteurs : les engrais (80%), les détergents (12%), les aliments pour animaux (5%), et les applications spéciales (3%) [2].

En Algérie, presque la totalité des phosphates extraits est destinée à l'exportation. Un million de tonnes et demi (1,5) sont chaque année expédiés vers des destinations diverses [3].

Le reste est destiné au complexe de production d'engrais phosphatés de Bouchegouf de la wilaya de Guelma. Seul, Djabel El Onk (wilaya de Tébessa) recèle des réserves évaluées à

deux milliards de tonnes. La production de phosphates de Djebel El Onk passera à dix millions de tonnes en 2015 pour atteindre les douze millions en 2020 [4].

L'Algérie, actuellement est classée 10^{ème} pays producteur mondial et 5^{ème} exportateur mondial de phosphates [3].

I.3.2. Origine du phosphore dans les eaux

Le phosphore présent dans les eaux (rivières, lacs et océans) est apporté soit par des sources ponctuelles soit par des sources diffuses [5].

-Les sources diffuses sont les plus difficiles à caractériser et donc à contrôler. Elles représentent la proportion majeure des rejets de phosphore. On estime à 10% la quantité totale de phosphore assimilée par les plantes, le reste est soit piégé dans le sol, soit se retrouve dans les cours d'eau par le phénomène d'érosion du sol et le ruissellement [6] [7] [2].

-Les sources ponctuelles sont plus faciles à identifier et à contrôler.

L'eau usée constitue la source ponctuelle majoritaire de rejet de phosphore dans les cours d'eau.

L'origine du phosphore dans les eaux usées provient :

- Des rejets domestiques : les rejets journaliers domestiques de phosphore par individu se situent dans une gamme comprise entre 1,2 et 2,1 grammes de phosphore par jour [8] [9].
- Des produits lessiviels et de nettoyage (rejets domestiques) : 1 à 2 grammes de phosphore par jour et par habitation ;
- Des rejets industriels : on cite les effluents d'industries agro-alimentaires (laiteries, fromageries et élevages industriels), d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées.

Tableau I.1. Sources de phosphore dans l'environnement

Source de phosphore	Vitesse de libération	Références
Altération des roches	0,01-1,00 kg/ha/an	Frossard et coll., (2004)
Dépositions atmosphérique	0,01-2,00 kg/ha/an	
Dépositions météoriques	~ 1,00 mg/ha/an	
Forêts	0,02-1,00kg/ha/an	Hillbricht-Ilkowska et coll., (1996)
Zones urbaines	0,92-5,60 kg/ha/an	
Agricultures	0,04-6,30 kg/ha/an	

La figure I.1. Donne les différentes formes de phosphore dans les eaux et leurs origines

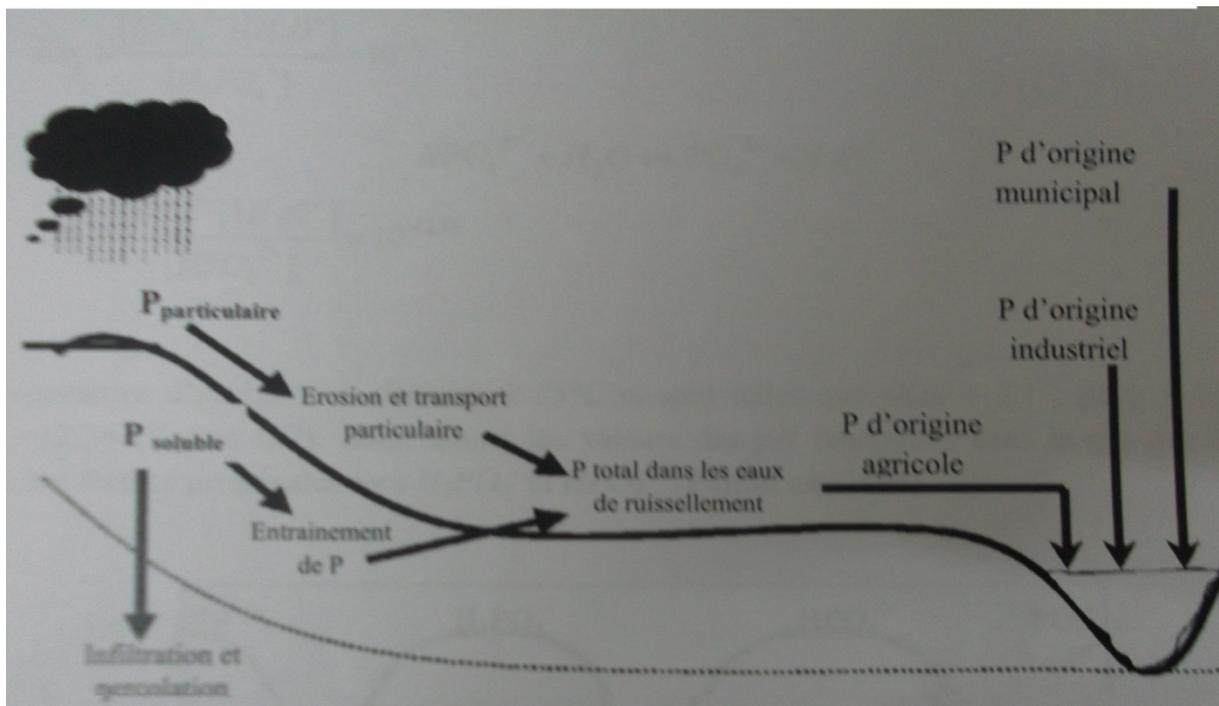


Figure I.1. transport du phosphore par les eaux de ruissellement [10].

I.3.3. Formes du phosphore dans les eaux usées

Dans les eaux résiduaires, le phosphore peut se trouver sous différentes formes qui sont indiquées dans l'équation.

$$P_{TP} = P_{PO_4} + P_{p-P} + P_{org-P} + P_{org-P} \quad (I.1)$$

Avec :

P_{TP} : phosphore total.

P_{PO_4} : orthophosphate inorganiques dissous (en général de 50 à 70%).

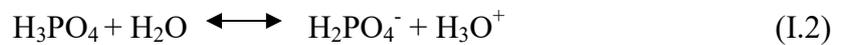
P_{p-P} : polyphosphates inorganiques dissous.

P_{org-P} : phosphore organique dissous.

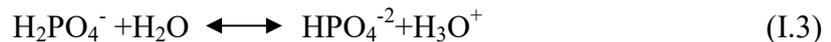
P_{org-P} : phosphore organique particulaire.

Le phosphore se trouve donc principalement sous forme d'orthophosphate ($H_xPO_4^{x-3}$), de polyphosphates (polymères d'acide phosphorique) et de formes organique du phosphore. La forme orthophosphate est la principale en raison de l'hydrolyse des deux autres.

L'ion phosphate peut se trouver dans trois états de protonisation : $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , et PO_4^{3-} impliqués dans les équilibres acido-basiques suivants :



$$K_{a1} = [H_2PO_4^-] [H_3O^+] / [H_3PO_4] = 10^{-2,1}$$



$$K_{a2} = [HPO_4^{2-}] [H_3O^+] / [H_2PO_4^-] = 10^{-7,2}$$



$$K_{a3} = [PO_4^{3-}] [H_3O^+] / [HPO_4^{2-}] = 10^{-12,36}$$

Les constantes d'acidité sont données à 25°C et sont telles que $pK_{a1}=2,1$; $pK_{a2}=7,2$ et $pK_{a3}=12,36$ (figure I.2).

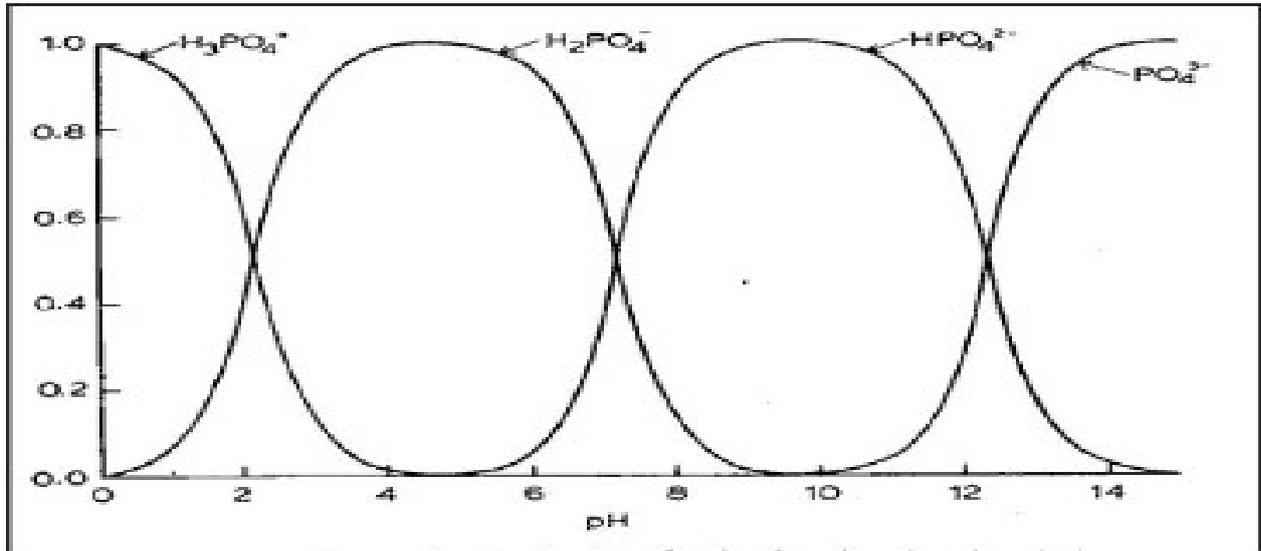


Figure I.2. Diagramme de spéciation du phosphore [11].

I.3.4 Eutrophisation

Depuis plusieurs années déjà, le rôle du phosphore dans la problématique de la qualité de l'eau est reconnu. Bien que le phosphore ne soit pas toxique pour l'être humain, une quantité excessive peut être dommageable pour l'environnement. Le phosphore est une des principales causes de l'eutrophisation qui se manifeste par la croissance rapide de la végétation aquatique, comme le phytoplancton, les algues et les cyanobactéries. En raison des toxines produites par certains types de cyanobactéries, le développement des fleurs d'eau demeure une sérieuse préoccupation de santé publique.

L'eutrophisation est un enrichissement de l'eau en nutriments qui a pour conséquence l'accroissement de la production d'algues (cyanophycées) et de macrophytes, une détérioration de la qualité de l'eau et d'autres symptômes de changement tout autant indésirables (mauvaises odeurs, eau trouble...) qui interfèrent avec l'utilisation de l'eau [5].

I.3.5. Teneur en phosphore dans les effluents

Le phosphore contenu dans les eaux domestiques entre dans les stations généralement sous forme de phosphore soluble et d'orthophosphates (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$). Les concentrations varient mais sont de l'ordre de 10 mg. P.L^{-1} [12].

De nombreux autres types d'effluents peuvent contenir de fortes concentrations en phosphore et nécessitent ainsi des traitements adaptés. Parmi ces effluents, l'industrie laitière qui constitue une source importante de dégradation de l'environnement aquatique.

Tableau I.2. Composition moyenne des effluents de l'industrie laitière en Algérie et en France.

	Unité COLAITAL (Balamane, 2013)	Industrie laitière (France) (Castillo, 2005)
MES (mg.L ⁻¹)	---	160-1000
DCO (mg O ₂ .L ⁻¹)	2750-5300	720-5290
DBO ₅ (mg O ₂ .L ⁻¹)	2000-3000	500-3000
P (mg.L ⁻¹)	12,2-19,6	18-340
NTK (mg.L ⁻¹)	---	25-700
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	0,89-18	---
N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	47,6-197	---
MG (mg.L ⁻¹)	---	600
pH	5-11	3-13

I.3.6 Les rejets d'effluents liquides face à la réglementation

En Algérie, les rejets d'effluents liquides industriels sont réglementés par le décret exécutif du journal Officiel de la République Algérienne (2006).

La concentration maximale en phosphore dans les rejets d'effluents liquides dans un réseau d'assainissement maximale ne doit pas dépasser 15mg.L^{-1} .

Les rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel doivent contenir des concentrations en phosphores inférieures à 2mg.L^{-1} .

La direction européenne fixe une concentration de 1mg.L^{-1} pour les agglomérations de plus de 100.000 habitants. Lorsque les zones sont très sensibles, comme par exemple les zones littorales, les contraintes peuvent être plus strictes avec une concentration maximale admissible de $0,5\text{mg.L}^{-1}$ [12].

I.4.Méthodes d'élimination du phosphore

I.4.1.Traitement biologique

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse. Des teneurs de 2 à 3% en phosphore dans les boues sont obtenues sous des conditions normales et correspondent aux besoins des bactéries[5]. Le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie.

En phase anaérobie (figure I.3), les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution mais dès qu'elles sont remplacées en phase aérobie, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates, cette réabsorption est plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. Ainsi par succession de phases anaérobie-aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro-organismes pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 10% de leur poids sec. Tout ce processus conduit à assurer une élimination du phosphore de l'ordre de 50 à 60% dans les eaux à traiter, cette limite impose d'envisager des solutions complémentaires pour la part de phosphore restante éliminée.

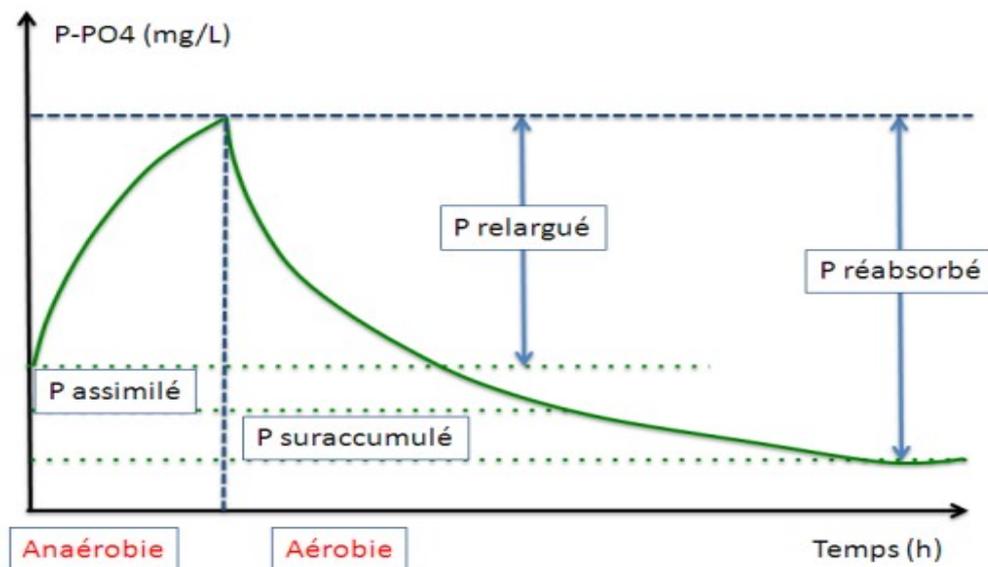


Figure I.3. Courbe de relargage et de Réabsorption du phosphore[13].

Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactifs n'est nécessaire, et que les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel, tout ceci avec un coût de fonctionnement faible.

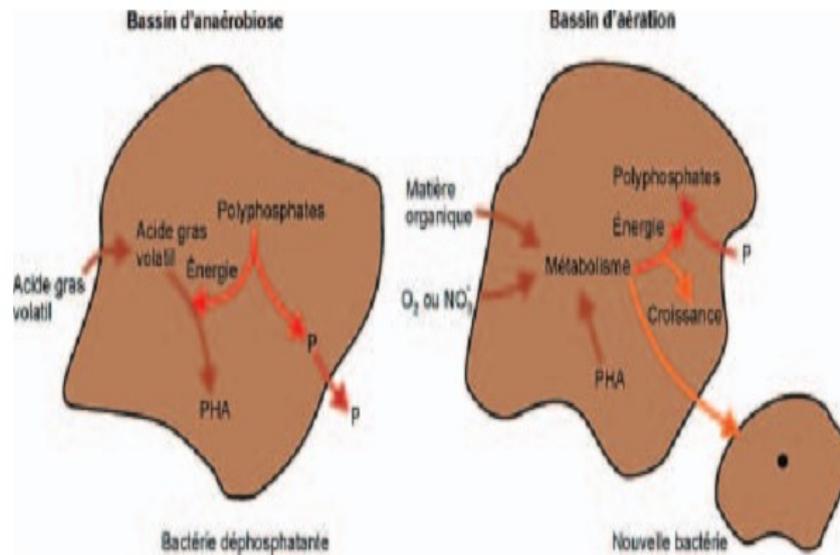


Figure I.4. Principe de la déphosphatation biologique [15].

I.4.2 Traitement physicochimiques

Les traitements physicochimiques comprennent généralement les traitements suivants : coagulation-floculation, précipitation et adsorption.

I.4.2.1. Coagulation-floculation

La méthode de coagulation-floculation consiste en la coagulation et la floculation des colloïdes. L'ajout d'un agent coagulant provoque l'agglomération des colloïdes en détruisant les forces physiques et électriques qui gardent ces particules normalement séparées les unes des autres. La coagulation est ensuite suivie de la floculation qui est une agglomération des particules en plus grosses unités. Les agents chimiques servant de coagulant sont principalement des cations métalliques. Dans le cas d'élimination du phosphore, deux agents sont souvent cités : le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$ aussi appelé 'alun' et le chlorure ferrique $FeCl_3$. Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore [15].

I.4.2.2. La précipitation

La précipitation consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation [16].

I.4.2.3. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption des nitrates et des phosphates sur un support solide est connue depuis des décennies, plusieurs matériaux adsorbants ont été investigués à ce sujet. En effet, l'adsorption est un processus résultant d'une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases. C'est un phénomène de surface où les ions et les molécules adsorbés ne deviennent en aucun cas partie intégrante du solide où ils viennent s'adsorber (cas de l'adsorption physique) [17].

Conclusion

La pollution des eaux par les ions phosphorés provenant essentiellement des effluents d'origine naturelle, domestique, industrielle et agricole entraîne l'eutrophisation des lacs et des rivières qui se traduisent par une prolifération anormale d'algues due aux apports de phosphores qui agissent comme des nutriments. L'eau est appauvrie en O_2 dissous ce qui empêche toute la vie, d'où la nécessité de traiter ces effluents.

Les procédés physicochimiques et biologiques utilisés actuellement pour le traitement des effluents riches en phosphore présentent des inconvénients tels que l'utilisation des réactifs qui sont souvent coûteux, un rendement parfois pas très compétitif et la production des boues et de produits secondaires indésirables.

L'élimination de ce composé par adsorption sur un support sélectif est en plein essor à cause de la simplicité et la rapidité du phénomène d'adsorption. Certains adsorbants sont coûteux et parfois leurs capacités d'adsorption sont relativement faibles. La régénération et la réutilisation de certains adsorbants n'est pas toujours évidente, ce qui fait augmenter les coûts et les opérations de fonctionnement, ce qui a motivé la recherche de nouveaux adsorbants.

II.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

II.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration de molécule d'une phase liquide sur la surface de l'adsorbant. Le terme surface doit s'étendre à la totalité de la surface de solide, surface externe et interne engendrées par les pores et les fissures [18]. Ce phénomène provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique [19].

II.1.2. Type d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, on distingue deux types d'adsorption : physisorption et chimisorption.

-La physisorption met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les forces de liaisons créées peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 K.J.mol^{-1} ce qui est considérée comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide, généralement limitée par les phénomènes de diffusion[20].

-La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 K.j.mol^{-1} et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface[18]. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [19]. La vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile [20].

II.1.3. Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se fait essentiellement en trois étapes (Figure II.1):

La première consiste à transférer le soluté vers la surface des grains de l'adsorbant (diffusion extragranulaire). La deuxième étape est basée sur le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs (transfert intragranulaire).

Enfin dans la dernière étape, au contact de la matière transférée avec les sites actifs de l'adsorbant (groupements fonctionnels), la réaction d'adsorption se produit en rendant la molécule de l'adsorbat immobile[20].

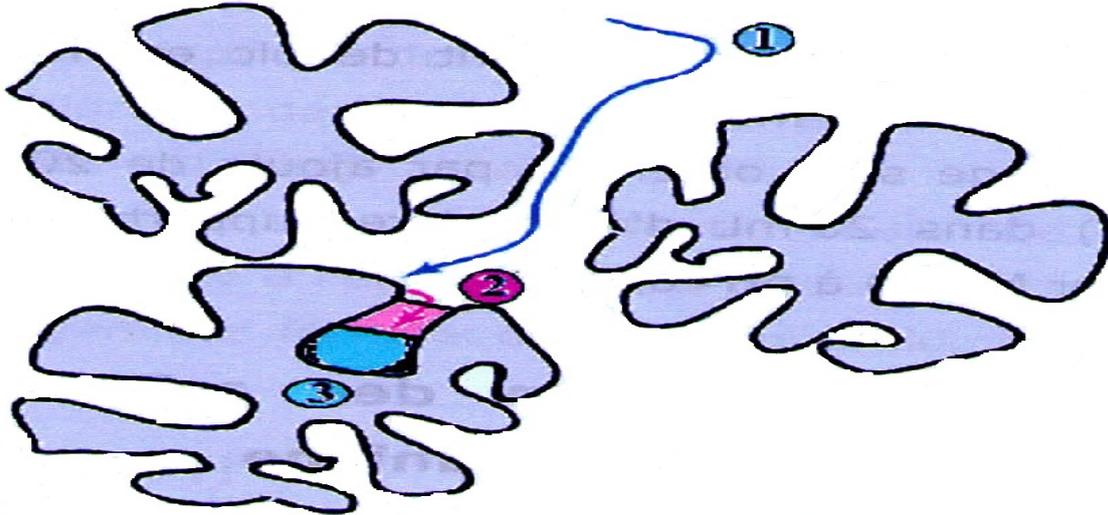


Figure II.1 : Schéma représentatif du cinétique d'adsorption ; 1 : diffusion à la surface du grain, 2 : diffusion interne (dans les pores), 3 : adsorption. [20].

II.1.4. Types d'isotherme

Comme nous venons de le voir, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbant. La forme de ces isothermes peut suggérer le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classées en quatre types selon [21]:

- le type C, dite de « partition constante »,
- le type L, dite de « Langmuir »,
- le type H, dite de « haute affinité »,

-le type S, dite « sigmoïdale »,

Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [22].

II.1.5. Modélisation des isothermes d'équilibre mono-soluté

La modélisation de l'adsorption d'un soluté consiste à représenter par des lois mathématiques d'une part l'équilibre existant entre la phase liquide et l'adsorbant pour une température donnée, et d'autre part son transfert de la phase liquide jusqu'aux sites actifs. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime la relation entre la quantité d'adsorbant adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'adsorbant en solution.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (II.1)$$

q_e : quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant ((mg.g⁻¹);

C_0 : Concentration initiale d'adsorbant (mg.L⁻¹);

C_t : Concentration d'adsorbant à l'équilibre (mg.L⁻¹);

V : volume de la solution (L);

m : masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du produit considéré est obtenue en traçant la courbe en fonction de temps. Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.1.5.1. Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1909) est le plus communément utilisé. Il est appliqué notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec des interactions entre les molécules adsorbées [23].:

$$q_e = K_F * C_e^{nF} \quad (II.2)$$

K_F et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques du système, ils sont des indicateurs respectivement de la capacité et de l'intensité d'adsorption. La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique

Les coefficients K_F et n_F sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$\ln q_e = \ln K_F + n_F \ln C_e \quad (II.3)$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n_F$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$

II.1.5.2. Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir [24] basé sur des hypothèses réactionnelles. Le solide est supposé avoir une capacité d'adsorption limitée q_m liée à un nombre limité de sites d'adsorption (couche monomoléculaire). En outre, tous les sites d'adsorption sont supposés :

- Etre identiques ;
- Ne pouvant retenir chacun qu'une molécule ;
- Avoir une énergie de liaison avec la molécule qui reste constante, quelle que soit la quantité adsorbée ;
- Absence d'interaction entre molécules de sites adjacents.

A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_{max} , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K_L par l'équation II.4:

$$q_e = q_{max} \left(\frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right) \quad (II.4)$$

Des développements de l'équation II.4 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir (voir le tableau III.1).

Parmi les cinq formes citées par la littérature, deux d'entre elles sont les plus couramment utilisées [23].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{KL*qm*C_e} \quad (II.5)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KL*qm} + \frac{C_e}{qm} \quad (II.6)$$

Certains auteurs définissent le rapport R_L (équation III.7) comme une grandeur sans unité indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$).

$$R_L = \frac{1}{1+KL*C_0} \quad (II.7)$$

II.1.5.3 Modèle de Temkin

L'équation de Temkin a été formulée pour l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par plusieurs auteurs [25] [26] [27]. Le modèle est basé sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules sur la couche extérieure d'adsorbant diminue linéairement avec le film dû aux interactions adsorbat-adsorbant.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximum. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante [28]:

$$\frac{q_e}{qm} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T * C_e) \quad (II.8)$$

La linéarisation de cette équation donne

$$q_e = B_T \cdot \ln K_T + B_T \cdot \ln C_e \quad (II.9)$$

Tableau II.1.Principaux modèles d'équilibre « monosoluté »

<i>Isotherme</i>	<i>Expression non linéaire</i>	<i>Expression linéaire</i>	<i>tracé</i>
Freundlich (<i>éq II.2 et II.3</i>)	$q_e = K_F * C_e^n$	$\ln K_F + n \ln C_e$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
Langmuir 1 (<i>éq II.4 et II.5</i>)	$(q_e/q_m) = (k_L * C_e) / (1 + k_L * C_e)$	$(1/q_e) = (1/q_m) + (1/(k_L * q_m * C_e))$	$(1/q_e) = f(1/C_e)$
Langmuir 2 (<i>éq II.6</i>)	$(q_e/q_m) = k_L * C_e / (1 + k_L * C_e)$	$(C_e/q_e) = (1/k_L * q_m) + (C_e + q_m)$	$(C_e/q_e) = f(C_e)$
Langmuir 3 (<i>éq II.4</i>)	$(q_e/q_m) = k_L * C_e / (1 + k_L * C_e)$	$q_e = (-1/K_L) * (q_e/C_e) + q_m$	$q_m = f(q_e/C_e)$
Langmuir 4 (<i>éq II.4</i>)	$(q_e/q_m) = k_L * C_e / (1 + k_L * C_e)$	$(q_e/C_e) = -K_L * q_e + K_L * q_m$	$q_e/C_e = f(C_e)$
Langmuir 5 (<i>éq II.4</i>)	$(q_e/q_m) = k_L * C_e / (1 + k_L * C_e)$	$(1/C_e) = K_L * q_m * 1/q_e - K_L$	$1/C_e = f(1/q_e)$
Temkin (<i>éq II.8</i>)	$\frac{q_e}{q_m} = \theta \frac{RT}{\Delta Q} \ln (K_T * C_e)$	$q_e = B_T * \ln K_T + B_T * \ln C_e$ avec $B_T = q_m * R * T / \Delta Q$	$q_e = f(\ln C_e)$

II .1.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption en phase liquide

Pour la modélisation de la cinétique d'adsorption, nous avons appliqué les modèles les plus répandus tels que :

- Le modèle du pseudo premier ordre
- Le modèle du pseudo second ordre
- Le modèle de transfert de matière intraparticulaire

II.1.6.1.Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle des cinétiques de premier ordre est le plus adapté pour les plus faibles concentrations de soluté. Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren (1898) basé sur la quantité adsorbée. C'est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique d'adsorption dans un système liquide/solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante [18].

$$(dq_t/dt) = k_1(q_e - q_t) \quad (II.9)$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e, q_t : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et à l'instant t respectivement (mg.g^{-1})

A partir des conditions aux limites de $q_t = 0$ à $t=0$ et $q_t = q_t$ à $t=t$, l'intégration de l'équation II.10 mène à

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \quad (II.10)$$

II.1.6.2. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo second ordre est représenté sous la forme suivante [25].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.11)$$

Où

K_2 : constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre en $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Après intégration, on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (II.12)$$

Le produit $k_2 q_e^2$ représente la vitesse initiale d'adsorption h .

La constante de vitesse K_2 peut être déterminée graphiquement à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t en fonction du temps.

II.1.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Weber et Morris (1963) ont établi un modèle pour décrire la diffusion intra particulaire en supposant cette dernière dominante. Dans ce modèle, la vitesse d'adsorption est considérée comme étant indépendante de la vitesse d'agitation et la diffusion externe est négligeable par rapport à la vitesse globale d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer la constante de vitesse de diffusion K_{int} , il s'écrit

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (II.13)$$

On évalue les valeurs de k_i et C en portant q_t en fonction de la racine carrée du temps. Les valeurs de C donnent une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

II.1.7. Aspects énergétiques de l'adsorption

Les propriétés thermodynamique d'un système sont des moyennes statistiques correspondant à un grand nombre de molécules. L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé un puits d'énergie potentielle ou plus simplement, un puits de potentiel caractérisé par :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = - R T \ln k_d \quad (II.14)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface [29].

Notons que :

ΔG^0 : l'énergie libre de Gibbs ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

ΔH^0 et ΔS^0 : sont respectivement l'enthalpie et l'entropie apparentes de l'adsorption ;

k_d : constante d'équilibre d'adsorption.

II.2.Adsorbants

II.2.1.Définition

Les choix d'un adsorbant repose sur sa capacité d'adsorption exprimée généralement en mg polluant/g d'adsorbant, elle –même reliée à la grandeur de la surface spécifique et au volume poreux total. Les effets, plus la surface spécifique et le volume poreux sont élevés, plus il y aura des sites spécifiques capables d'adsorber. La capacité d'adsorption serait donc plus élevée et l'adsorbant considéré est efficace.

On peut classer les adsorbants en cinq familles principales : les charbons actifs, les alumines activées, les zéolites, les gels de silice et les biosorbants ou adsorbants naturels.

Ces derniers sont fabriqués à partir des résidus naturels tels que les chitosanes, la mousse de tourbe, les algues, les noix, de coco etc.... Le tableau II.2 représente les principales propriétés texturales des adsorbants [30][31].

Tableau II.2 : Principales propriétés texturales des adsorbants

Adsorbant	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbons actifs	400-2000	1,0-4,0	0,4-0,8
Alumines activées	200-400	1,0-6,0	0,3-0,6
Zéolithes	500-800	0,3-0,8	0,3-0,4
Gels de silice	600-800	2 ,0-5,0	0,4-0,5
biosorbant	<200	---	---
biosorbant	<200	---	---

II.2.2 Présentation et caractérisation de l'adsorbant

Le choix du matériau adsorbant cité ci-dessus a été fixé par sa disponibilité et par sa propriété de fixer les ions en solution. Un aperçu sur cet adsorbant sera présenté avant de passer à l'étude de la caractérisation.

II.2.2.1 Présentation de l'adsorbant

Les coquilles d'œufs possèdent une structure régulière de cristaux minéraux qui consiste surtout en carbonate de calcium (CaCO_3) et molécules organiques, notamment les protéines (Tsai et coll, 2006). Ces dernières existent au niveau de la membrane coquillière et se composent de kératine et de collagène (Young Wan et coll, 2007). Il a été montré par Banat et coll que la kératine contient des radicaux qui servent de sites actifs et sièges pour l'adsorption. En effet, (Ahmad. et coll 2012) ont trouvé que les coquilles d'œufs sont de bons adsorbants pour l'élimination des métaux lourds comme : Pb(II), Cd(II) and Cu(II) des solutions aqueuses. Zou et coll (2008) ont démontré que les coquilles d'œufs ont une bonne capacité d'adsorption du Cr (VI).

II.2.2.2 Prétraitement de l'adsorbant

Ce prétraitement consiste, tout d'abord en plusieurs lavages répétés à l'eau de robinet puis à l'eau distillée. L'adsorbant ainsi lavé subit un séchage dans l'étuve à une température de 50°C pendant 24 heures puis un broyage mécanique suivi d'un tamisage.

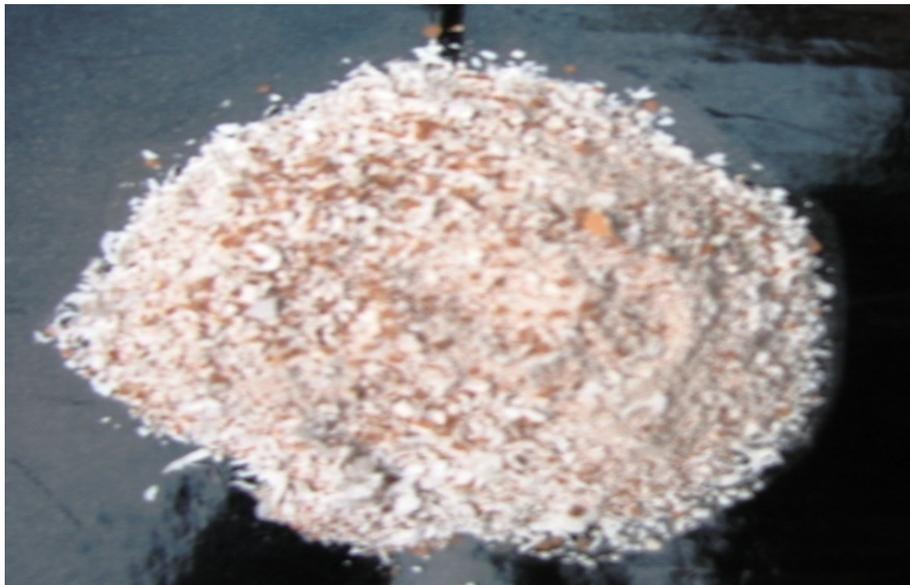


Photo III.1 les coquilles d'œufs après séchage et broyage

II.2.3. Caractérisation

La caractérisation du matériau étudié comporte la composition chimique et l'analyse structurale (spectroscopie infrarouge).

II.2.3.1 Composition chimique

La méthode d'analyse par fluorescence aux rayons X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre et sa faculté de doser plusieurs éléments avec la même préparation. C'est une méthode qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon. La composition chimique des coquilles d'œufs déterminée par fluorescence des rayons X, et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Analyse chimique (en %) des coquilles d'œufs.

Adsorbant	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaCO ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SrO	Cl
Coquilles d'œufs	0,010	0,029	0,055	0,481	86,34	0,845	0,747	0,489	0,050	0,140	0,138

Les résultats obtenus par la fluorescence montrent que les coquilles d'œufs présentent un taux en carbonate de calcium élevé de l'ordre de 86,34%.

II.2.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge permet de mettre en évidence les groupements chimiques de l'adsorbant (Jose Valente et coll,2013). Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre sur une gamme de 400 à 4000 cm⁻¹. Chaque vibration de groupement donne naissance à une bande d'absorption qui lui correspond une certaine intensité qui varie en général d'un groupement à un autre (figure III.2).

Tableau III.2. Identification des spectres IR des coquilles d'œufs avant adsorption

Domaines spectrales (cm ⁻¹)	Groupements	Identification
[2920-2852,8]	COH	Acides aminés (membrane coquillère)
1751	Carbonyles — C=O	
872,38	Carbonates	Coquilles
712,54	Carbonates	Coquilles
1400,47	Carbonates	Coquilles

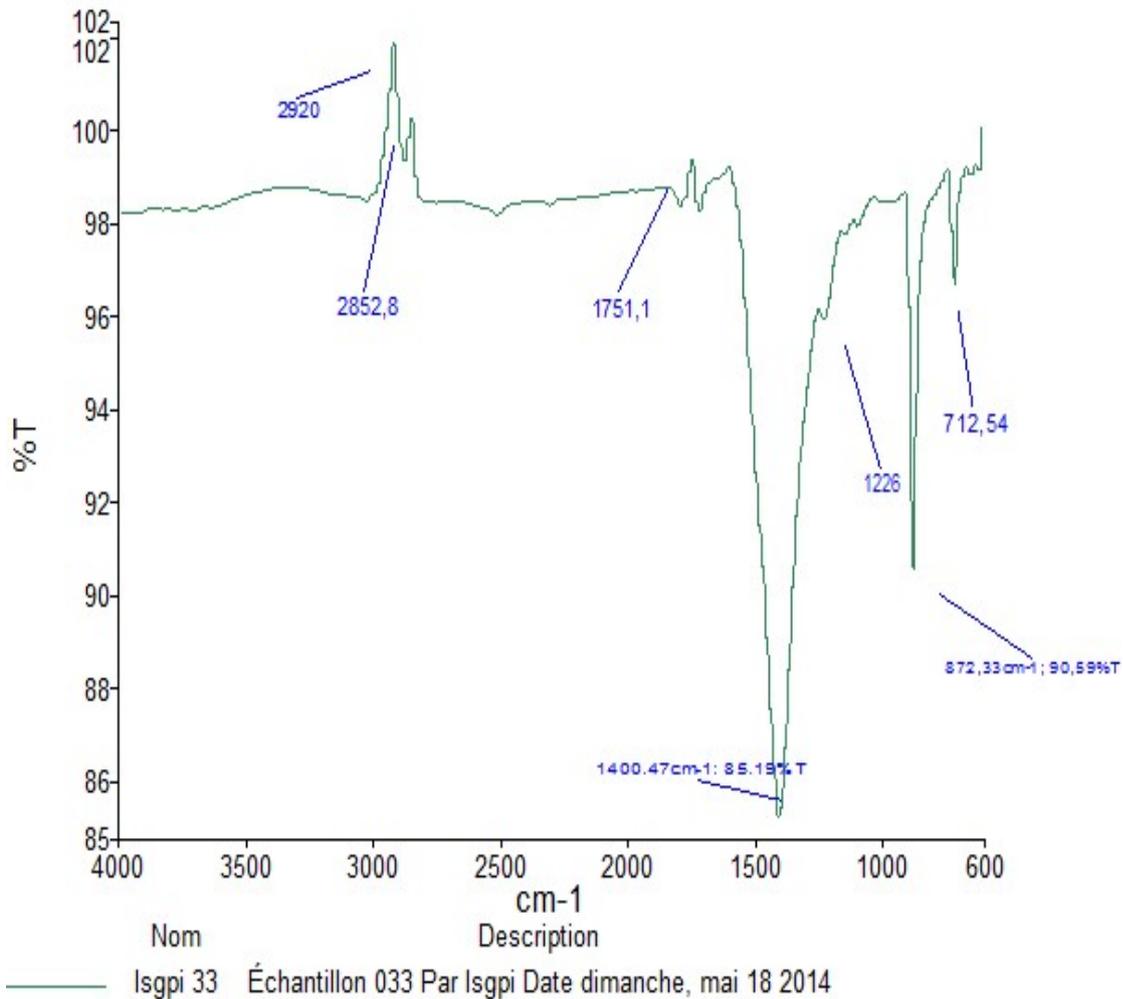


Figure III.3 : Spectre Infrarouge des coquilles d'œufs

II.3.Synthèse bibliographique

L'élimination de la pollution phosphorée par adsorption sur un support sélectif a connu un développement rapide à cause de la simplicité et la rapidité du phénomène d'adsorption.

Pour cela, plusieurs études ont été publiées et plusieurs adsorbants ont été étudiés. Les tableaux II.3 et II.4 regroupement quelques travaux sur l'adsorption du phosphore par différentes matériaux.

Tableau II.3 : Travaux antérieurs sur l'élimination du phosphore par des matériaux organiques

Type d'adsorbant	Conditions opératoires optimales	q_m (mg/g)	Isothermes d'adsorption	Modèles cinétiques	Références
-Collagène	- $C_0 \in [0,32-1920 \text{ mg.L}^{-1}]$ - $m_{ads}=0,2\text{g}$ - $t_{eq}=3\text{h}$	—	—	—	Koutsoukos (1086)
-Hydrogels polymériques	- $C_0 =62\text{mg/L}$ - $m_{ads}=10\text{g/L}$ - $t_{eq}=2\text{h}$	—	—	—	Kioussis <i>et coll.</i> , (2000)
-Fibre de collagène activée -Zr-FC -Fe-FC	$C_0 =100\text{mg/L}$ - $m_{ads}=1\text{g/L}$ - $t_{eq}=24\text{h}$	37,1	Langmuir Temkin Freundlich	Cinétique de pseudo second ordre Diffusion intraparticulaire	Liao <i>et coll.</i> , (2006)
Gel à base de déchets 'orange	$C_0=40\text{mg/L}$ - $m_{ads}=1,6\text{g/L}$ - $t_{eq}=10\text{h}$	13,9		Cinétique de pseudo second ordre	Biswas <i>et coll.</i> , (2007)
Coquilles de moules en poudre	$C_0=20\text{mg/L}$ - $m_{ads}20\text{g/L}$ - $t_{eq}=14 \text{ h}$	6,95	Temkin et Dubinin-R		Xiong <i>et coll.</i> , (2011)

Tableau II.4: Travaux antérieurs sur l'élimination des phosphores par des matériaux minéraux.

Type d'adsorbant	Conditions opératoires optimales	q_m (mg/g)	Isothermes d'adsorption	Modèles cinétiques	Références
-Hydrotalcite	- $C_0 \in [287,4-1696 \text{ mg/L}]$ - $m_{ads}=1 \text{ g/L}$ - $t_{eq}=5 \text{ h}$	227,5	Langmuir	-	Ookubo <i>et coll.</i> , (1993)
-boues d'Alun déshydratées	- $C_0=5 \text{ mg/L}$ - $N=200 \text{ tr/min}$ - $t_{eq}=48 \text{ h}$	3,5	Langmuir	-	Yang <i>et coll.</i> , (2006)
-Dolomite	$C_0=100 \text{ mg/L}$ - $m_{ads}=2 \text{ g/L}$ - $t_{eq}=15 \text{ min}$	-	Freundlich Langmuir	-	Karaca <i>et coll.</i> , (2006)
-Hydroxyde de zirconium amorphe	Eau de mer : - $C_0=0,3 \text{ mg/L}$ - $m_{ads}=0,1 \text{ g}$ Eau usée : - $C_0=2 \text{ mg/L}$ - $m_{ads}=0,2 \text{ g}$	Eau de mer 10,0 Eau usée 17	Freundlich	-	Chitrakar <i>et coll.</i> , (2006)
-Oxyde ferreux (akaganéite nanocristallin)	- $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ - $m_{ads} \in [0,1-2] \text{ g/L}$ - $t_{eq}=4 \text{ h}$	59,6	Langmuir Freundlich	pseudo second ordre	Deliyanni <i>et coll.</i> , (2007)

II.4 Conclusion

Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes intéressés à l'élimination du phosphore sur différents types adsorbants. Nous avons constaté que ces matériaux présentent l'avantage d'être efficaces, peu coûteux et d'impact environnemental moindre que les traitements classiques. Cette synthèse bibliographique nous a permis aussi d'identifier les différents mécanismes nécessaires à l'étude de l'adsorption

Différents modèle d'isothermes permettant de connaître la capacité maximale d'adsorption ont été présentés. Les équations permettent de décrire les différents modes de transfert de matière ont été aussi présentés.

Dans ce chapitre, nous exposons le matériel et les produits utilisés, ensuite nous présentons les caractéristiques chimiques et structurales du matériau adsorbant utilisé.

L'adsorbant sélectionné est un matériau calcique : les coquilles d'œufs.

III.1.MATERIELS ET METHODES

Les produits et le matériel utilisés lors des différentes manipulations sont les suivants :

III.1.1 Produits

- ✓ Sel de phosphate de potassium (KH_2PO_4) en poudre ;
- ✓ Acide sulfurique pur (H_2SO_4) à 15% ;
- ✓ Acide ascorbique (20 g.L^{-1}) ;
- ✓ Molybdate d'ammonium (40 g.L^{-1}) ;
- ✓ Tartrate double ($2,8 \text{ g.L}^{-1}$) ;
- ✓ La soude caustique NaOH (0,1N) ;
- ✓ Acide chlorhydrique HCl (0,1N) ;
- ✓ Eau distillée ;

III .1.2 Appareillage

- ✓ Les mesures sont effectuées avec un pH mètre avec affichage de température, modèle HANNA HI 8224, muni d'une électrode de pH et d'une cellule de conductivité standard. Le pH des solutions est ajusté avec des solutions acides (HCl) ou basiques NaOH.
- ✓ La concentration des orthophosphates est déterminée par la méthode colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, modèle (UV-1800 SHIMADZU), à la longueur d'onde de 713,5 nm ;
- ✓ Un broyeur à billes ;
- ✓ Une série de tamis de $50 \mu\text{m}$ à 1mm ;
- ✓ Une balance analytique de précision $0,0001\text{g}$;
- ✓ Un agitateur magnétique ;
- ✓ Une étuve, modèle MEMMERT pour le séchage ;
- ✓ Une centrifugeuse, modèle HETTICH ;
- ✓ Un bain thermostaté
- ✓ Un four électrique, modèle NABERLHERM

- Mode opératoire

Une solution mère d'orthophosphate de concentration $1g.L^{-1}$ et de pH 6,75 est préparée avec le sel phosphate de potassium (KH_2PO_4) et de l'eau distillée. Les dilutions successives de la solution mère permettent l'obtention des concentrations désirées.

Des essais en batch ont été réalisés en mettant en contact dans un bécher une solution synthétique des orthophosphates avec une masse de l'adsorbant. L'ensemble est mis sous agitation pendant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (figure III.1).

Les prélèvements au cours du temps ainsi que le dosage des ions orthophosphate résiduels permettent de suivre les cinétiques d'élimination des orthophosphates par l'adsorbant. Les échantillons des solutions prélevées sont centrifugés afin de séparer les petites particules qui peuvent cause des problèmes de lecture par le spectrophotomètre. La détermination de l'absorbance est effectuée par une lecture spectrophotométrique dans le domaine visible.

La quantité des orthophosphates adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$q = (C_0 - C_f)/C_{ad} \quad (III.1)$$

Le rendement d'élimination est calculé par la relation suivante :

$$R\% = [(C_0 - C_f)/C_0] * 100 \quad (III.2)$$

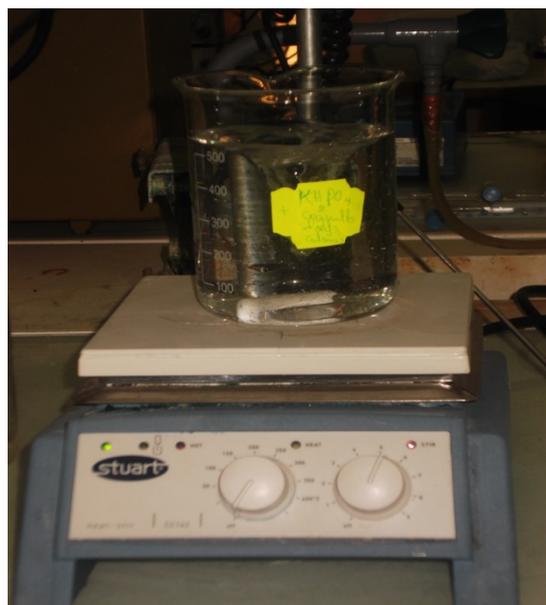


Figure (III.1) schéma de dispositif expérimental

III.1.3. Activation des adsorbants

Une activation des adsorbants de diverses origines se traduit par l'apparition de nouveaux sites superficiels et par le développement de la porosité et de la surface spécifique. Nous avons donc tenté d'améliorer la capacité de cet adsorbant en lui faisant subir une calcination. La calcination des coquilles d'œufs s'effectue dans un four électrique muni d'un programmateur régulateur de température. L'échantillon est calciné à la température de 700°C et maintenue pendant deux heures à cette température ; il est ensuite refroidi progressivement jusqu'à la température ambiante.

III.2.4.1 Effet du traitement thermique

Cette étude nous permettra d'optimiser le traitement thermique et par conséquent de poursuivre le travail avec l'adsorbant traité de manière optimale.

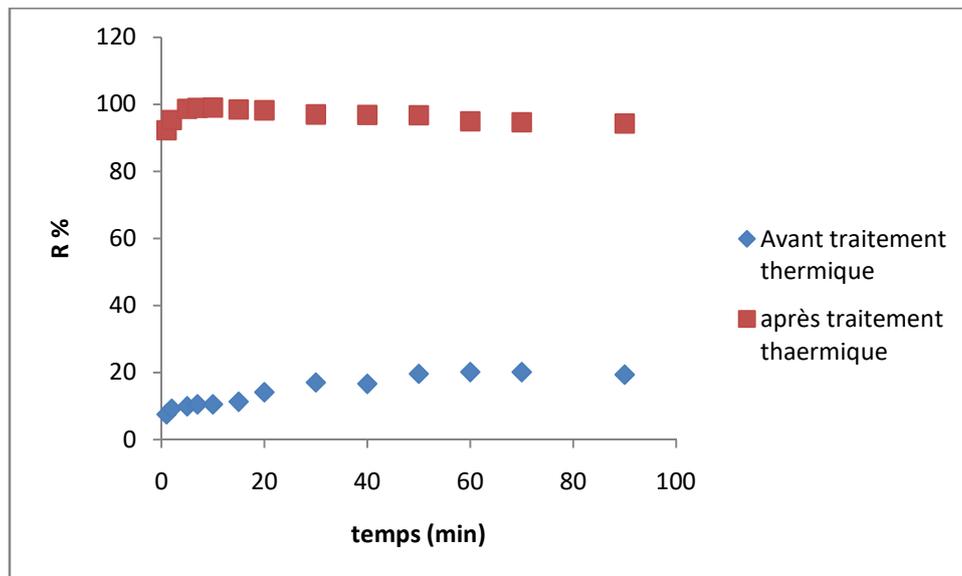


Figure III.4. Evolution du rendement d'élimination des orthophosphates par des coquilles d'œufs sans calcination en fonction de temps.

L'étude cinétique de l'adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs à l'état brut (CON) et après calcination (COC) a été réalisée. Les résultats obtenus illustrés par la figure III.4 montrent que l'activation thermique semblait être efficace pour les coquilles d'œufs.

En effet le rendement d'élimination des orthophosphates dans le cas des coquilles d'œufs calcinées est quatre fois plus grand que celui trouvé dans le cas des coquilles d'œufs naturelles. Le rendement d'élimination passe de 20 à 91%.

IV .RESULTATS ET DISCUSIONS

IV.1. Etude paramétrique de l'élimination des orthophosphates

L'étude paramétrique permet de fixer les conditions opératoires requises pour une meilleure fixation des orthophosphates. Pour cela plusieurs paramètres doivent être pris en considération tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la température et le diamètre des particules de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption. Cette étude débute par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre

IV.1.1. Effet du temps de contact

L'étude consiste à la mise en contact de 500 ml de solution d'orthophosphate de 10 mg/L et 1,5g de coquilles d'œufs à pH égal à 6,75 (pH de l'échantillon brut). L'ensemble est mis sous agitation de 200 tr.min⁻¹ à 22°C. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.1)

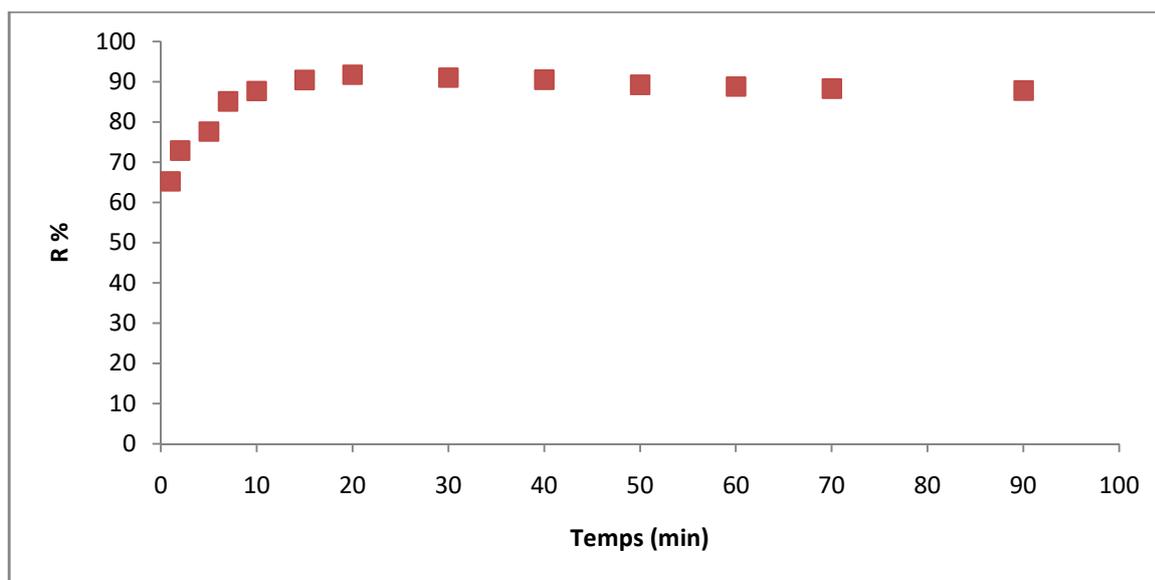


Figure IV.1 : Effet du temps de contact sur l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs

$$(C_0=10\text{mg/l}, C_{ad} = 3\text{g/l}, \text{pH}_i = 6,75, d=100\mu\text{m}, T=22^\circ\text{C}, N=200 \text{ tr/min})$$

Nous remarquons que le processus d'élimination des orthophosphates peut être divisé en trois phases (figure IV.1) : une première phase très rapide est observée dans les 10 premières minutes, la quantité d'orthophosphates adsorbée atteint les 10,22 mg/g suivie d'une deuxième

phase lente. L'équilibre est atteint au bout de 40 min dans la troisième phase avec une quantité d'orthophosphates éliminée de 10,7 mg/g correspondant à un rendement de 91,69%.

Ce phénomène peut être expliqué par l'existence d'une première phase de fixation des ions orthophosphates sur des sites disponibles à la surface de l'adsorbant, la cinétique est rapide et les ions orthophosphates se fixent rapidement sur les sites facilement accessibles. Après un certain temps de contact, le nombre de sites disponibles devient de moins en moins important jusqu'à atteindre la phase d'équilibre.

Le tableau (IV.1) regroupe quelques valeurs du temps de contact obtenu par des études sur l'adsorption des orthophosphates sur différents matériaux

Tableau IV.1 : Valeurs du temps de contact obtenues par d'autres travaux

Adsorbant	Temps de contact	Références
Hydroxyde de zirconium amorphe	7jours	Chitrakar <i>et coll.</i> (2006)
Boues d'Alun déshydratées	48 jours	Yang <i>et coll.</i> (2006)
Oxydes ferreux	4 heures	Deliyanni <i>et coll.</i> (2007)
Bentonite	24 heures	Somayeh <i>et coll.</i> (2013)
Cendres volantes modifiées	5min	Xu <i>et coll.</i> (2012)
Coquilles d'œufs calcinées	40 min	cette étude

IV.1 .2. Influence de la masse des coquilles d'œufs

Dans le but de déterminer la masse des coquilles d'œufs permettent une élimination maximale des orthophosphates, l'influence de la dose des coquilles d'œufs sur la quantité adsorbée à l'équilibre q_t est étudiée (figure III.2). La concentration initiale des orthophosphates est fixée à 10mg/L à $pH_i = 6,75$ et une température égale à 22°C. La masse de l'adsorbant varie de 0,5 à 4g par litre de solution.

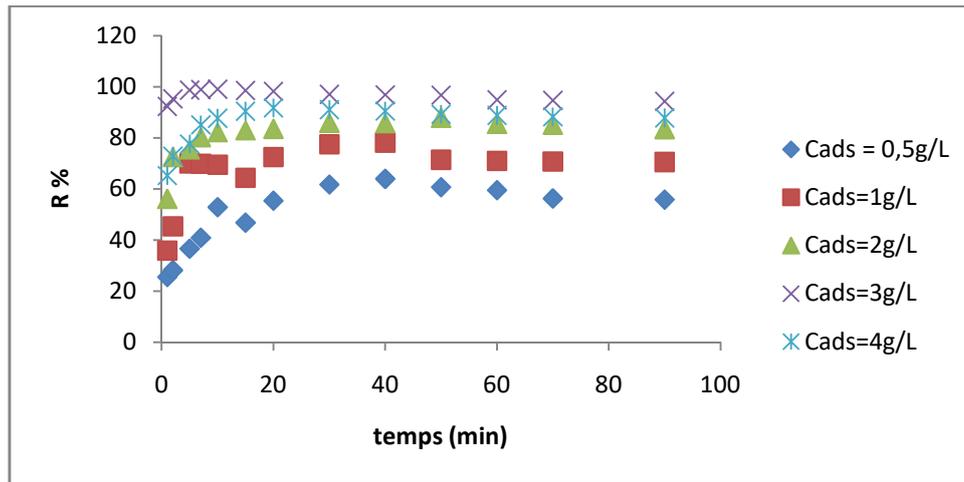


Figure IV.2.Effet de la dose des coquilles d'œufs sur l'élimination des orthophosphates

$$(C_0=50\text{mg/l}, \text{pH}_i = 6,75, d=100\mu\text{m}, T=22^\circ\text{C}, N=200 \text{ tr/min})$$

Nous remarquons d'après cette figure que l'augmentation de la masse rend la capacité de fixation importante. Le rendement d'élimination des orthophosphates sur les coquilles d'œufs atteint 78,02 et 99,02% correspondant à une augmentation de la quantité adsorbée de 5,46 à 11,55 mg/L avec des concentrations en adsorbant égales à 0,5 et 3g/l respectivement. Une plus grande masse offre une surface spécifique plus grande d'où une élimination plus rapide et un pouvoir de fixation plus élevé.Des résultats similaires ont été trouvés par **Simone et coll, (2013)** et **Nan Chen et coll (2012)**.

IV.1.3. Effet de la concentration initiale de la solution

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale des orthophosphates, des cinétiques ont été réalisées par la mise en contact d'une dose de coquilles d'œufs fixée à 3g/L avec différentes concentrations en orthophosphate (10 à 50 mg/L). Les autres paramètres sont maintenus constants. Les résultats sont représentés par les figures IV.3 et IV.4.

Ces figures montrent que le processus d'adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs est rapide au début et devient de plus en plus lent à l'approche de l'équilibre. Les résultats montrent que les capacités de fixation augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale. Les solutions concentrées sont plus ionisées ce qui implique l'augmentation de la mobilité des ions dans la solution et facilitent leur diffusion dans le grain de l'adsorbant. De tels comportements ont été signalés par plusieurs auteurs (Haibo et coll, 2013 et Mohamed *et coll.*, 2011).

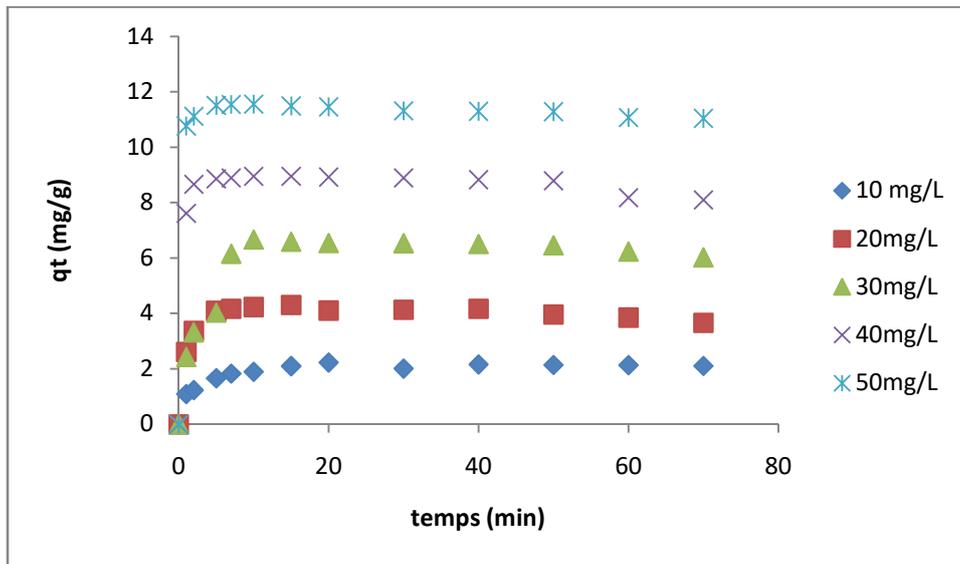


Figure IV.3 : Evolution de la quantité des orthophosphates adsorbées en fonction du temps

($C_{ad} = 3\text{g/l}$, $pH_i = 6,75$, $d=100\mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ tr/min}$)

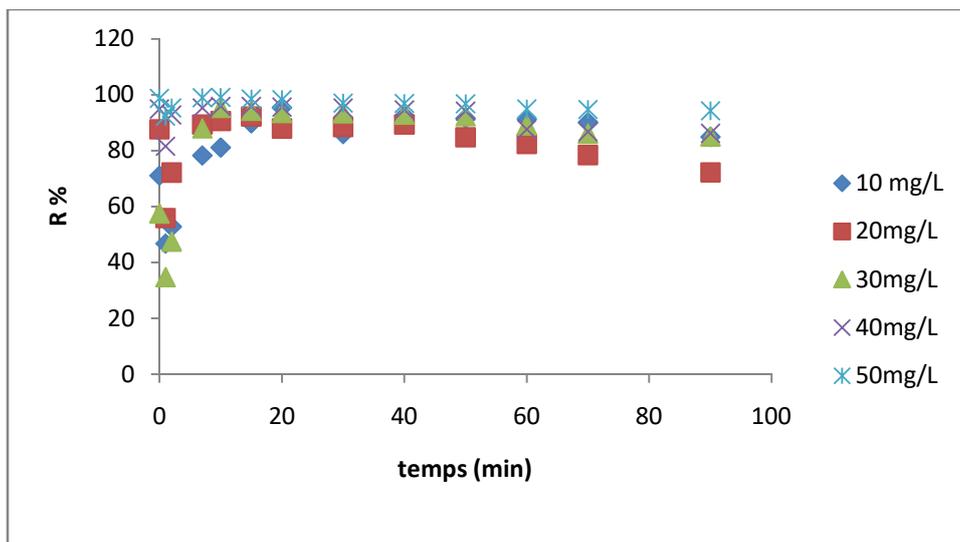


Figure IV.4 : Evolution du rendement d'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction du temps

($C_{ad} = 3\text{g/l}$, $pH_i = 6,75$, $d=100\mu\text{m}$, $T=22^\circ\text{C}$, $N=200\text{ t./min}$)

IV.1.4.Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toutes les études d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Cette grandeur

caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indispensable.

L'effet du pH sur l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs a été étudié en faisant varier les valeurs des pH initiaux de 5 à 12 pour une concentration initiale de 50 mg/L d'orthophosphates et une dose de 3g/L des coquilles d'œufs. L'ajustement du pH a été réalisé en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) pour des pH acides et la soude NaOH (0,1N) pour des pH basiques.

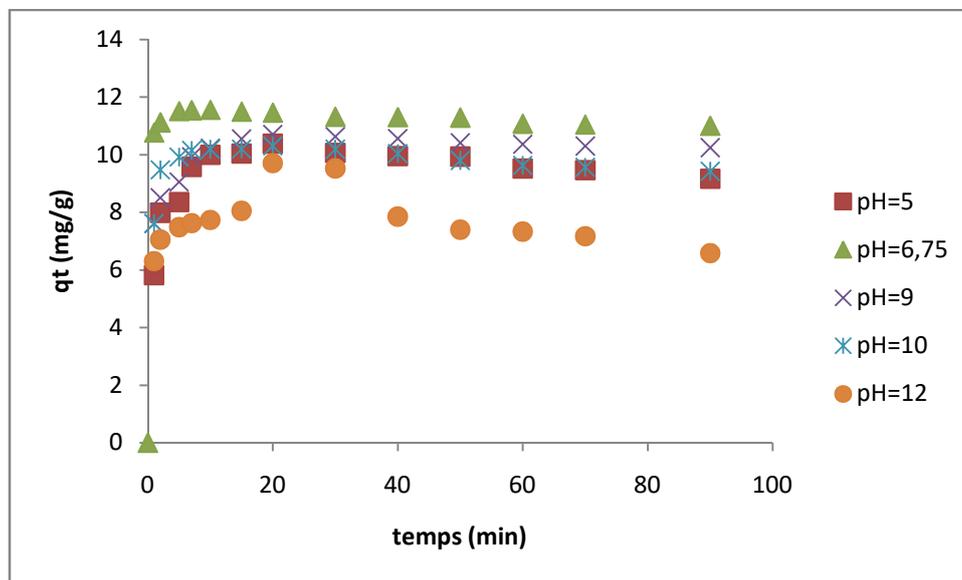


Figure IV.5 : Evolution de quantité adsorbée des orthophosphate par les coquilles d'œufs en fonction de temps

$$(C_0=50\text{mg/l}, C_{ads}=3\text{g/L}, T=22^\circ\text{C}, N=200\text{ tr/min}, d=100\mu\text{m})$$

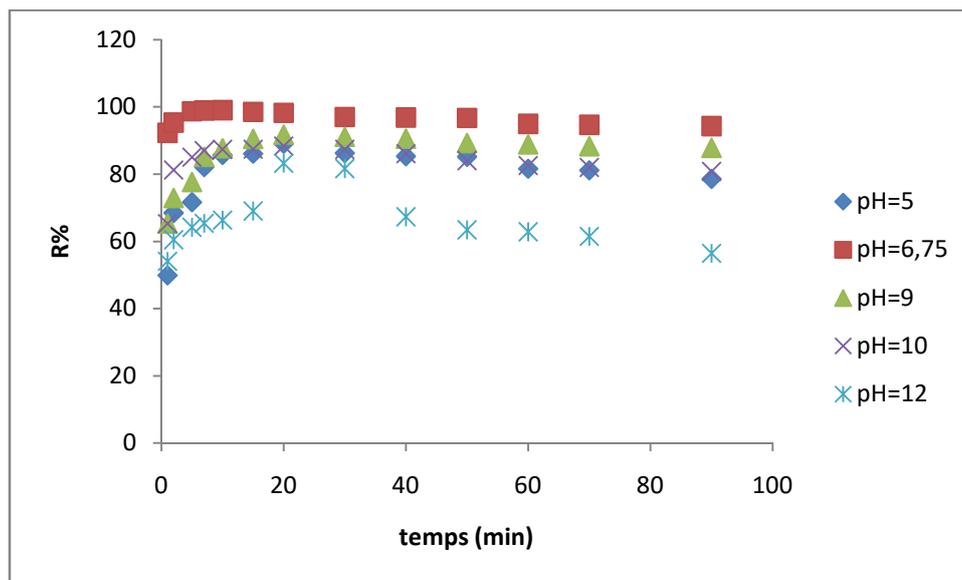


Figure IV.6 : Evolution du rendement d'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction du temps

$$(C_0=50\text{mg/L}, C_{ads}=3\text{g/L}, T=22^\circ\text{C}, N=200\text{ tr/min}, d=100\mu\text{m})$$

L'analyse de ces résultats montre que le rendement d'élimination des orthophosphates augmente avec l'augmentation du pH quand le pH varie entre 5 et 6,75, le rendement d'élimination varie de 69,63 à 99,02 % correspondant à une capacité d'adsorption maximale égale à 11,55 mg/g. En effet à pH élevé, le rendement d'élimination a tendance à diminuer. **Yong-Un et coll (2009)** ont montré que la concentration des ions hydroxydes augmente avec l'augmentation du pH, la compétition entre les ions orthophosphates et les ions OH^- sur les sites d'adsorption est augmentée.

IV.1.5. Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé la capacité d'adsorption des orthophosphates sur les coquilles d'œufs pour des températures comprises entre 22°C (la température ambiante) et 50°.

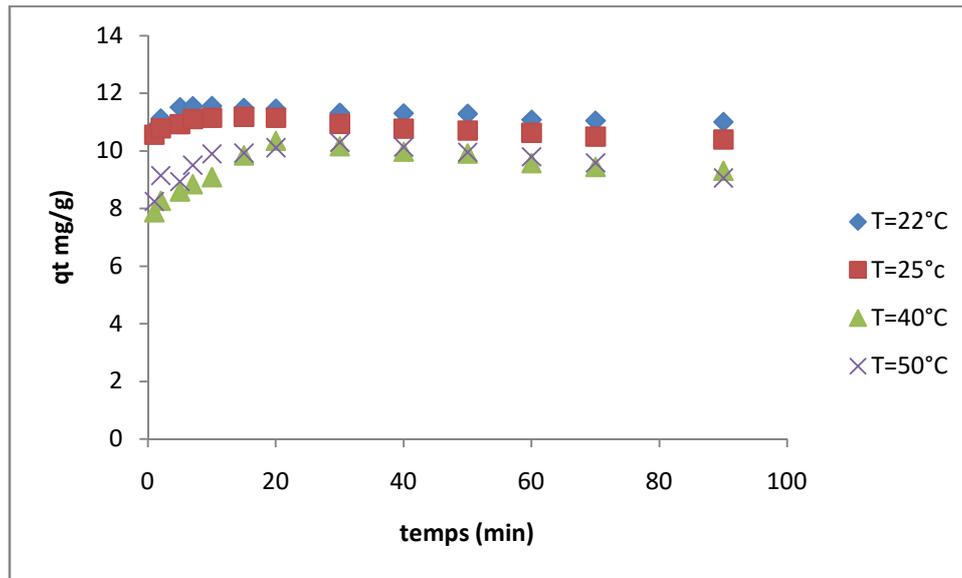


Figure IV.7 : Evolution de la quantité d'orthophosphates adsorbée en fonction du temps

$$(C_0=50\text{mg/l}, C_{ads}=3\text{g/L}, pH_i=6,75, N=200\text{tr/min}, d=100\mu\text{m})$$

Les résultats représentés par la figure IV.7, montrent que la quantité fixée augmente lorsque la température diminue. Ce qui signifie que le processus d'adsorption pour le système étudié est exothermique et s'accompagne donc d'une libération de chaleur comme c'est le cas pour la majorité des processus d'adsorption où les températures élevées provoquent un déplacement dans le sens inverse de l'équilibre d'adsorption et favorise dans ce cas la désorption (Barka et al, 2008).

Il est connu que, la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est principalement due à l'affaiblissement des forces adsorptives entre les sites sur l'adsorbant et les ions orthophosphates. Les conditions optimales d'adsorption sont obtenues à une température ambiante égale à 22°C correspondant à un rendement d'élimination de l'ordre de 99 % et une capacité d'adsorption égale à 11,54 mg.g⁻¹).

IV.1.6.Effet de la granulométrie

Il a été montré par des travaux antérieurs (Zongqiang et coll, 2013) que la capacité d'adsorption est affectée par la taille des particules adsorbantes. Dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment et au temps d'équilibre correspondant au système étudié, nous avons effectué des essais d'adsorption pour les granulométries suivantes :

$d \leq 50 \mu\text{m}$; $50\mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$; $100 \mu\text{m} \leq d \leq 500\mu\text{m}$; $500\mu\text{m} \leq d \leq 630\mu\text{m}$.

$630\mu\text{m} \leq d \leq 1\text{mm}$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.8)

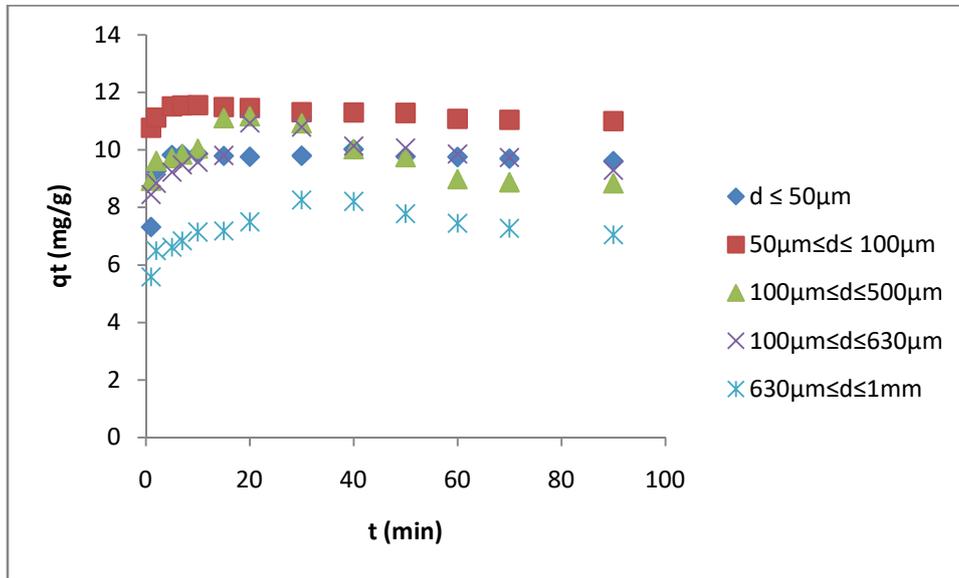


Figure IV.8 : Effet de diamètre sur l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs
($C_0=50\text{mg/L}$; $C_{ad}=3\text{g/L}$; $\text{pH}_i = 6,75$; $T= 22^\circ\text{C}$; $N=200 \text{ t/min}$)

Il semble que la taille des particules est déterminante dans l'évolution de la capacité de fixation, ceci signifie que la surface spécifique est réduite pour les grains de plus grand diamètre. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre croît avec le diamètre de la particule. L'équilibre est d'autant plus vite atteint que la particule est plus divisée. Elle joue un rôle important sur la cinétique de fixation.

Nous constatons d'après cette figure, que les allures des courbes sont similaires, elles augmentent rapidement pendant les premières minutes, puis lentement pour former à la fin un palier. La cinétique la plus rapide est obtenue pour une granulométrie égale à $100 \mu\text{m}$.

IV.2. Etude de l'équilibre d'adsorption

La représentation des isothermes d'adsorption pour la fixation des orthophosphates sur les coquilles d'œufs peut s'appuyer sur des modèles largement utilisés dans la littérature. Les constantes des isothermes peuvent être obtenues facilement par une linéarisation. Pour chaque

expérience, nous avons cherché à modéliser les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles classiques à deux paramètres (Langmuir, Freundlich et Temkin). Les coefficients des différentes équations ont été déterminés en utilisant des régressions linéaires.

IV.2.1. Isotherme d'adsorption des orthophosphates

Les isothermes d'adsorptions jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans cette étude de les déterminer. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

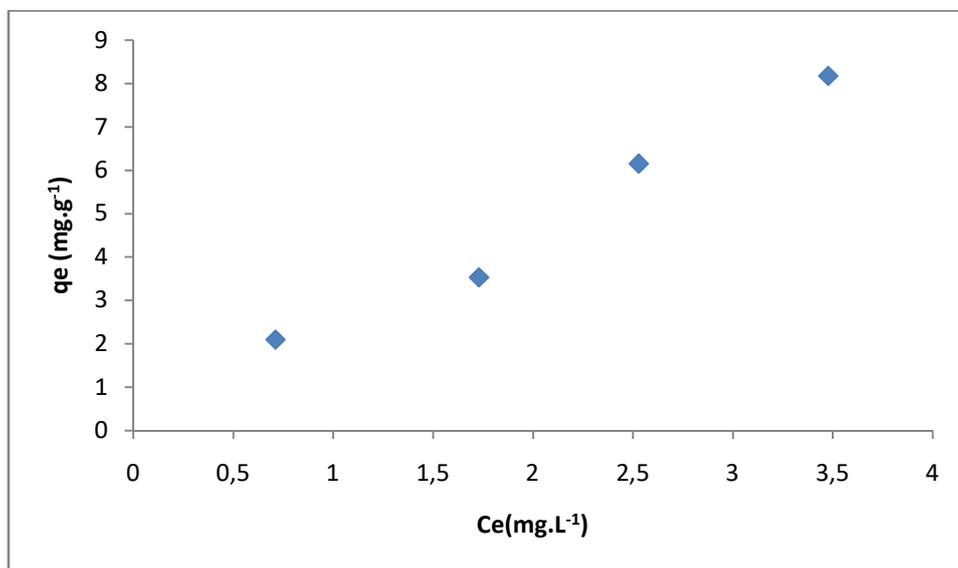


Figure IV.9 : Isotherme d'adsorption des orthophosphates sur les coquilles d'œufs

$$(pH = 6,75, C_{ads} = 3g/L, T = 22^{\circ}C, d = 100\mu m)$$

La figure IV.9 montre que c'est une isotherme de type (C). Ces isothermes se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (Giles et coll, 1974).

IV.2.2. Application des modèles d'adsorption

L'étude des isothermes par les linéarisations de Langmuir (figure IV.10), Freundlich (figure IV.11), et Temkin (figure IV.12) donne les coefficients de régression linéaire rassemblés dans le tableau IV.2.

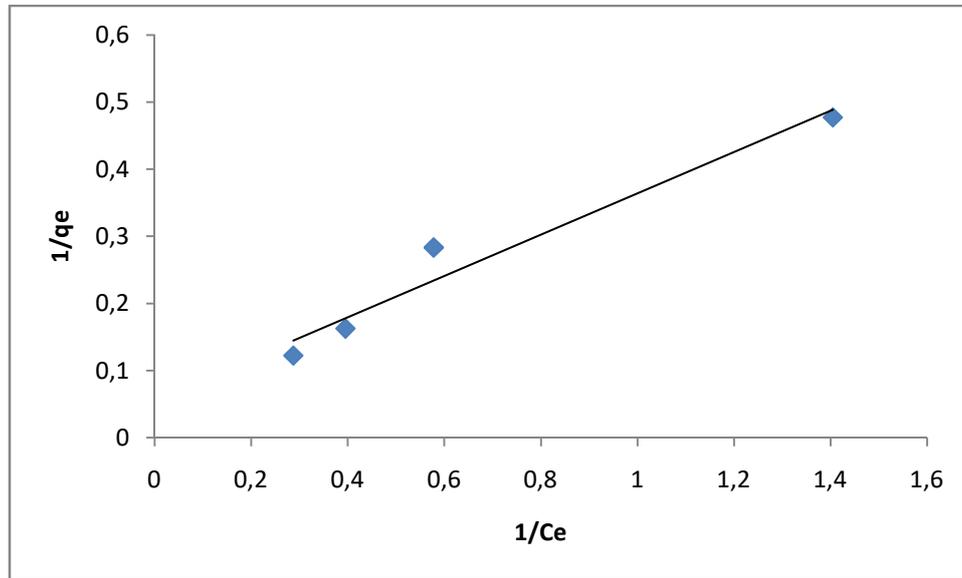


Figure IV.10 : Adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs selon le modèle de Langmuir ($C_{ads} = 3g/L$; $pH=6,75$; $T=22^{\circ}C$; $N=200t/min^1$)

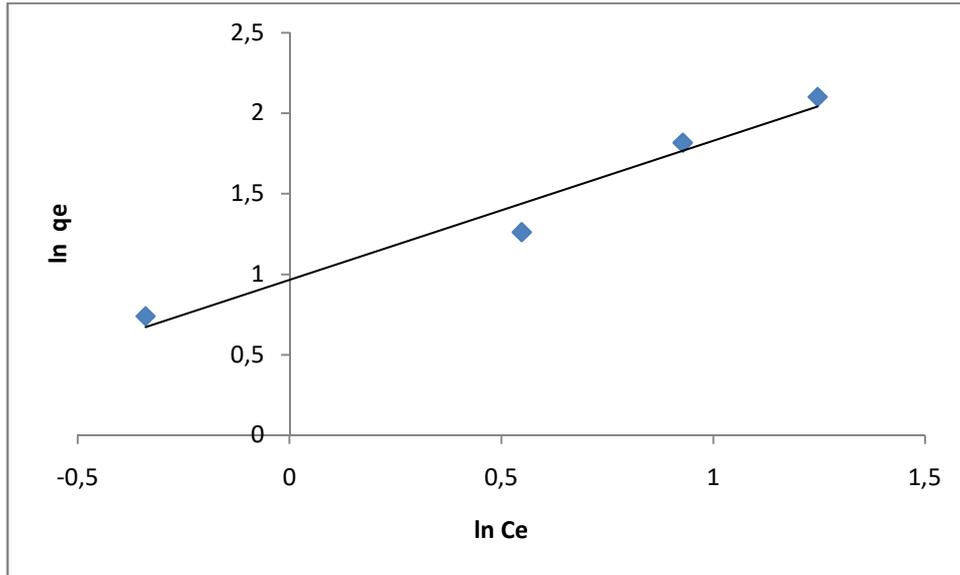


Figure IV.11 :Adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs selon le modèle de Freundlich

($C_{ads} = 3\text{g/L}$; $\text{pH} = 6,75$; $T=22^{\circ}\text{C}$; $N=200 \text{ tr/min}$)

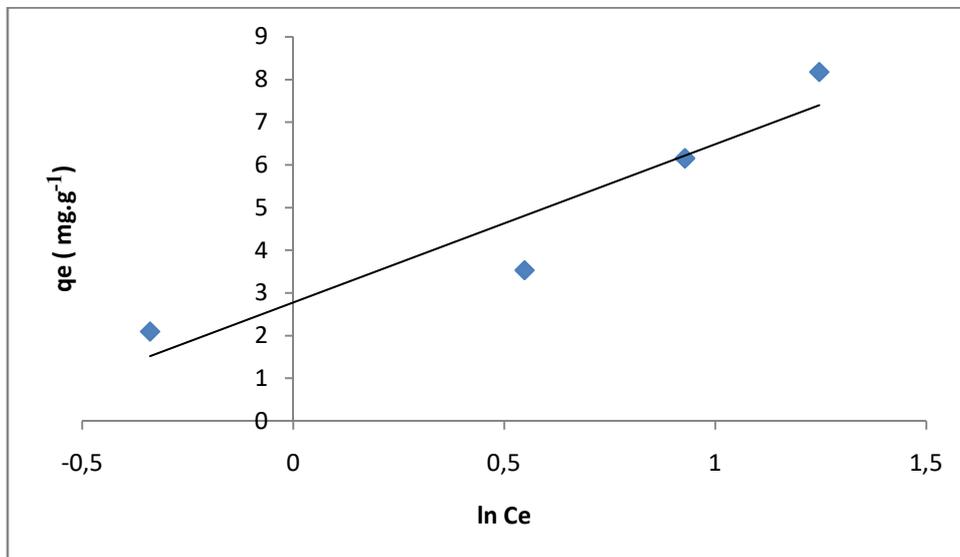


Figure IV.12 : L'isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin

($C_{ads} = 3\text{g/l}$; $\text{pH} = 6,75$; $T=22^{\circ}\text{C}$, $N=200 \text{ tr/min}$)

Les constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont consignées dans le tableau (IV.2). Les valeurs élevées des coefficients de régression obtenues pour les trois modèles signifient qu'ils décrivent adéquatement l'adsorption des ions orthophosphates sur les

coquilles d'œufs traitées, cependant le modèle de Freundlich est le plus représentatif. En effet la présence des groupements existant sur la surface des coquilles d'œufs produit une irrégularité de l'énergie de distribution sur la surface de l'adsorbant et confirme donc l'applicabilité de l'isotherme de Freundlich.

Par ailleurs, la détermination des constantes des modèles d'adsorption permet de connaître les propriétés de la surface de l'adsorption. Ainsi, l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbant est représentée par la constante K_L de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption, celle-ci nous permet de calculer la constante adimensionnelle R_L donnée par l'équation (IV.1) **Akkaya et coll, 2005** :

$$R_L = 1/1+K_L * C_0 \quad (IV.1)$$

Cette constante, appelée paramètre d'équilibre indique le type d'isotherme. Elle est irréversible pour $R_L=0$, favorable si $0 < R_L < 1$, linéaire pour $R_L= 1$ et défavorable si $R_L > 1$. Pour La valeur de R_L calculée pour ce système (0,181) indique que l'adsorption des orthophosphates sur les coquilles d'œufs est favorable.

Tableau IV.2 : Valeurs des constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
K_L	q_m	R^2	K_F	n_F	R^2	B_T	K_T	R^2
0,182	17,85	0,956	2,62	0,863	0,961	4,499	2,75	0,882

IV.3.Modélisation des cinétiques d'adsorption

Nous avons appliqué aux résultats expérimentaux des modèles cinétiques afin de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs.

IV.3.1. Modèle de la diffusion intra-particulaire

La diffusion intra particulaire est décrite par le modèle de Weber et Morris (1963). Ce modèle consiste à tracer la capacité de fixation q_t en fonction de la racine carrée du temps et permet de calculer la constante de vitesse de diffusion. Les travaux antérieurs ont montré que le tracé

Chapitre IV :Etude expérimentale de l'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs

de qt en fonction de racine carrée du temps présente une multi linéarité (Namasivayam et Yamuna, 1995 ; Srihari et Das 2008).

Pour tous les cas étudiés, nous observons deux phases distinctes (figures IV13-IV16). Le profil linéaire de la première partie permet d'évaluer la constante de diffusion intra particulaire (K_i). Les résultats obtenus sont données en annexe 3 (figures 13-16) et regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : les paramètres du modèle Weber-Moris

C_0 (mg/L)	k_{ink} (mg.g ⁻¹ .min ^{0,5})	C (mg.g ⁻¹)	R ²
10	0,401	0,701	0,97
20	0,734	2,156	0,865
30	1,990	0,356	0,93
40	0,832	6,822	0,953
50	0,471	10,37	0,936
C_{ad} (g.L ⁻¹)			
0,5	0,376	1,789	0,814
1	0,459	2,966	0,664
2	0,996	3,067	0,926
3	0,472	10,37	0,936
4	0,882	7,138	0,921
pH			
4	0,596	1,449	0,919
5	1,043	7,303	0,723
6,75	0,471	10,37	0,936
9	0,882	7,138	0,059
10	1,169	5,739	0,872
12	-0,003	7,691	0,051
T (°C)			
22	0,471	10,37	0,936
25	0,301	10,26	0,955
40	0,457	0,766	0,844
50	0,484	8,088	0,844

d			
$d \leq 50\mu\text{m}$	1,835	5,955	0,771
$50\mu\text{m} \leq d \leq 100\mu\text{m}$	0,471	10,37	0,936
$100\mu\text{m} \leq d \leq 500\mu\text{m}$	0,432	8,721	0,808
$500\mu\text{m} \leq d \leq 630\mu\text{m}$	0,518	8,026	0,963
$630 \mu\text{m} \leq d \leq 1\text{mm}$	0,73	4,895	0,989

IV.3.2 : Application des modèles de réaction de surface

Afin de déterminer la vitesse de la réaction, nous avons testé l'ordre 1 et l'ordre 2. Pour l'ordre 1, les résultats sont présentés en annexe 3 (figures), le tracé a donné des profils non linéaires. Par contre, la loi cinétique d'ordre 2 peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée des orthophosphates dans l'adsorbant. En effet, nous constatons que la variation de t/q_t en fonction du temps est linéaire pour tous les paramètres (figures IV.16-IV.20) ce qui signifie que la cinétique d'adsorption des orthophosphates est du second ordre. La bonne adéquation des résultats expérimentaux au modèle du pseudo-second ordre pour la plupart des expériences effectuées suggère que la fixation des ions orthophosphates sur les coquilles d'œufs traitées est en majeure partie imputable à la réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. En effet, Ho et Mckay, 1999, indiquent que les cinétiques d'adsorptions de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre. .

Les pentes des droites obtenues correspondent aux capacités de fixation à l'équilibre (q_e) et les ordonnées aux origines aux vitesses initiales d'adsorption ($K_2q_e^2$). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.4.

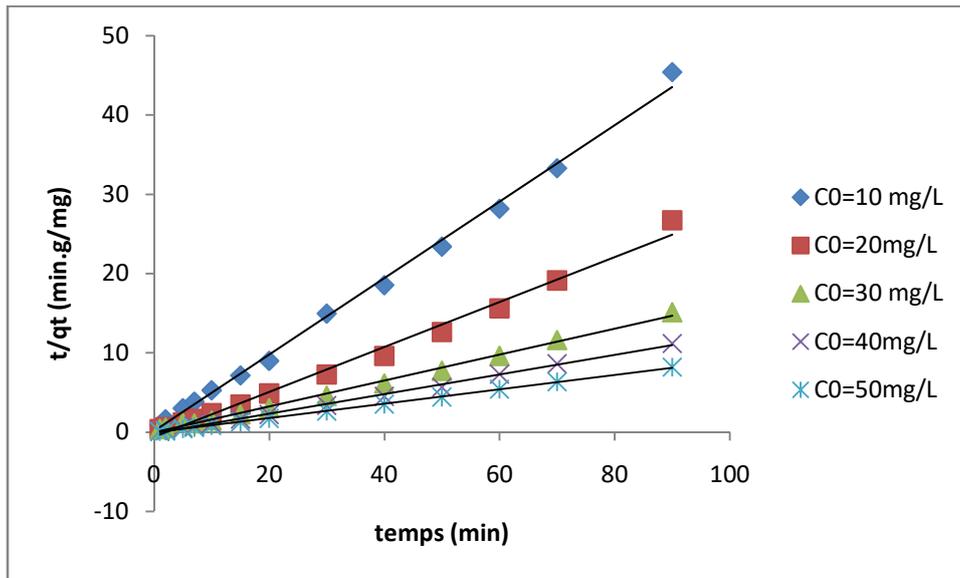


Figure IV.16 : Modèle du pseudo-second ordre pour les différentes concentrations de polluant

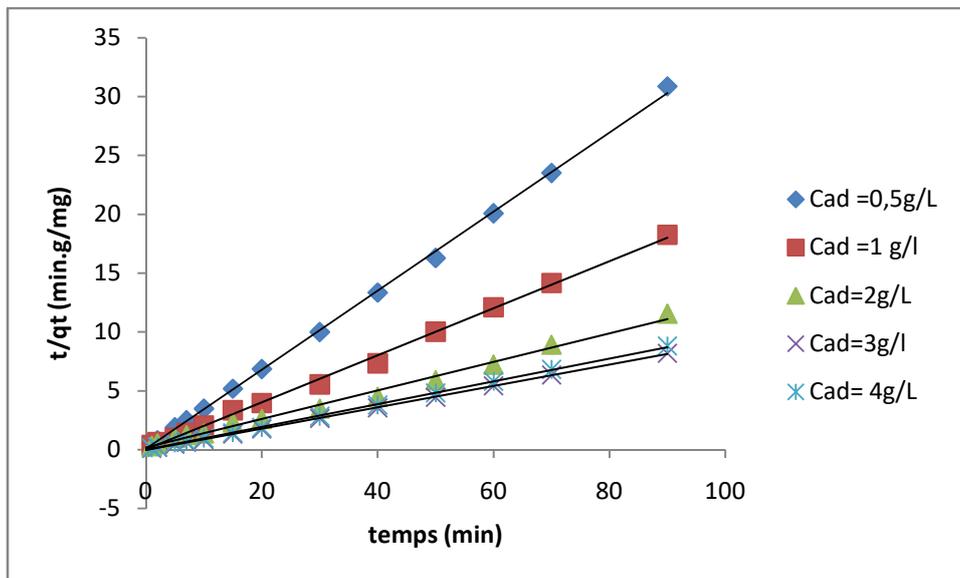


Figure IV.17 : Modèle du pseudo-second ordre pour les différentes concentrations de l'adsorbant

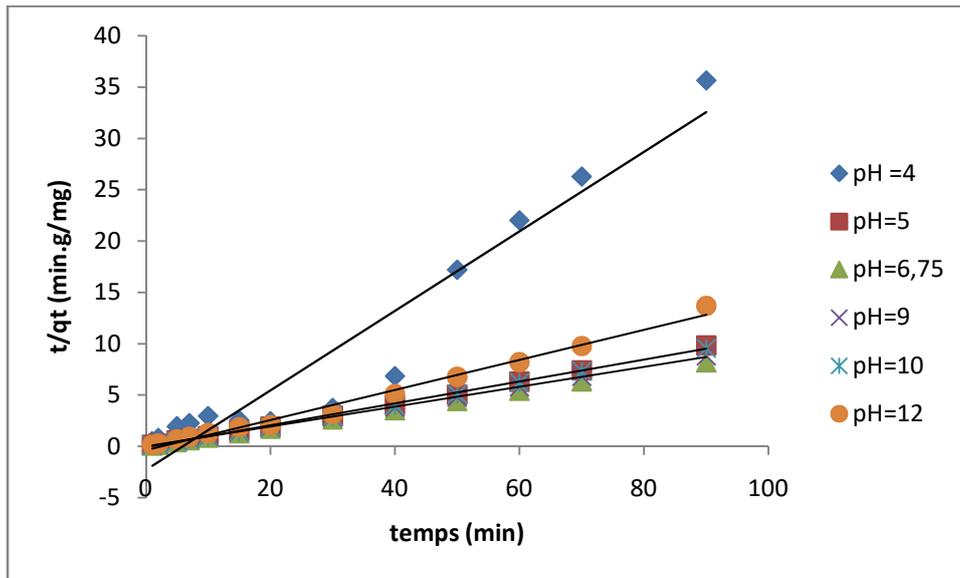


Figure IV.18 : Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes valeurs de pH

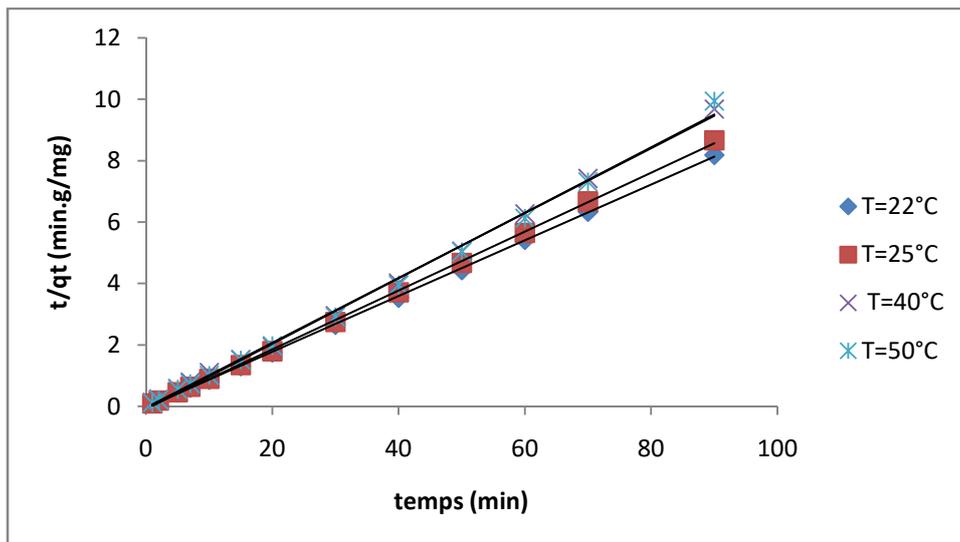


Figure IV.19 : Modèle du pseudo-second-ordre pour les différentes températures

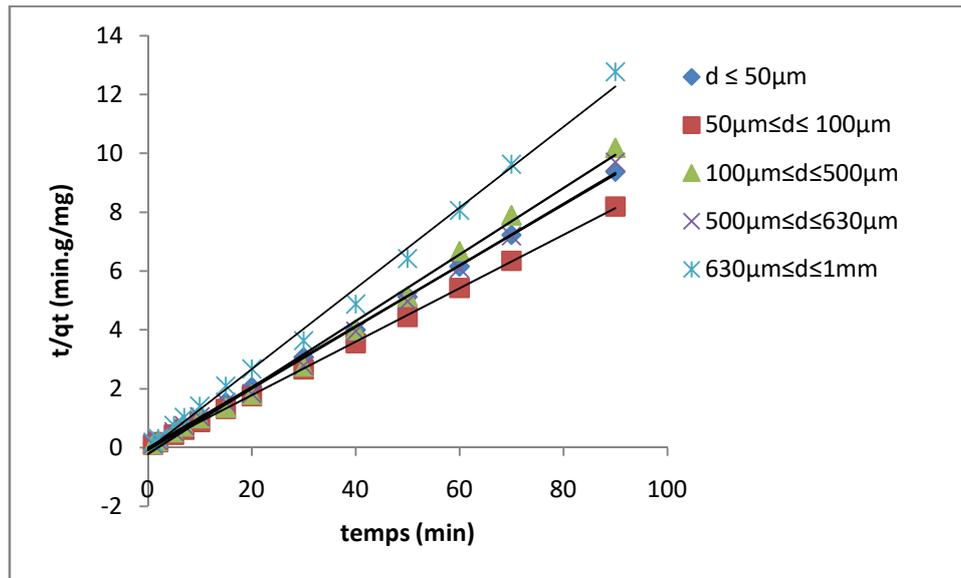


Figure IV.20 : Modèle du pseudo-second ordre pour les différentes granulométries de l'adsorbant.

Tableau IV.4: Evaluation des constantes de la réaction de pseudo second ordre

C_0 (mg/L)	k_2 (g.mg.min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	q_e exp (mg.g ⁻¹)	R^2
10	1,72	2,074	2,096	0,996
20	0,12	4,807	6,45	0,974
30	0,357	6,329	6,13	0,995
40	2,5	8,928	8,9206	0,999
50	3,7	11,628	11,55	0,999
C_{ads} (g.L⁻¹)				
0,5	1,75	2,985	2,87	0,999
1	1,88	5,025	5,42	0,997
2	0,09	8,264	8,32	0,993
3	3,7	11,638	11,55	0,999
4	0,77	10,416	10,61	0,999
pH				
5	5,26	9,803	9,95	0,998
6,75	3,70	11,627	11,54	0,999
9	0,77	10,416	10,40	0,999
10	2,38	10,204	10,18	0,999

12	5,65	7,692	7,32	0,979
T (°C)				
22	3,70	11,627	11,55	0,999
25	1,612	11,236	11,139	0,999
40	0,485	9,909	9,87	0,999
50	1,667	10	9,09	0,999
d				
$d \leq 50\mu\text{m}$	2,544	9,909	10,01	0,999
$50\mu\text{m} \leq d \leq 100\mu\text{m}$	3,70	11,627	11,55	0,999
$100\mu\text{m} \leq d \leq 500\mu\text{m}$	0,158	11,236	11,163	0,998
$500\mu\text{m} \leq d \leq 630\mu\text{m}$	0,392	10,309	10,12	0,997
$630 \mu\text{m} \leq d \leq 1\text{mm}$	0,172	7,575	7,45	0,995

Les coefficients de corrélation obtenus sont compris entre 0,974 et 0,999. Une augmentation de la température de 22 à 50 °C induit une réduction de la capacité de fixation comme il a été montré dans l'étude paramétrique.

IV.4. Evaluation des paramètres thermodynamiques

Ces paramètres peuvent être estimés pour différentes températures à partir de la constante d'équilibres K_d calculée en utilisant l'équation (IV.2).

$$K_d = (C_0 - C_e) / C_e \quad (\text{IV.2})$$

L'énergie libre ΔG° est donnée par l'équation

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_d \quad (\text{IV.3})$$

La chaleur d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° sont données par la relation de Vant Hoff (IV.4)

$$\ln K_d = (\Delta S^\circ / R) - (\Delta H^\circ / RT) \quad (\text{IV.4})$$

ΔH° et ΔS° sont obtenues en traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure IV.21)

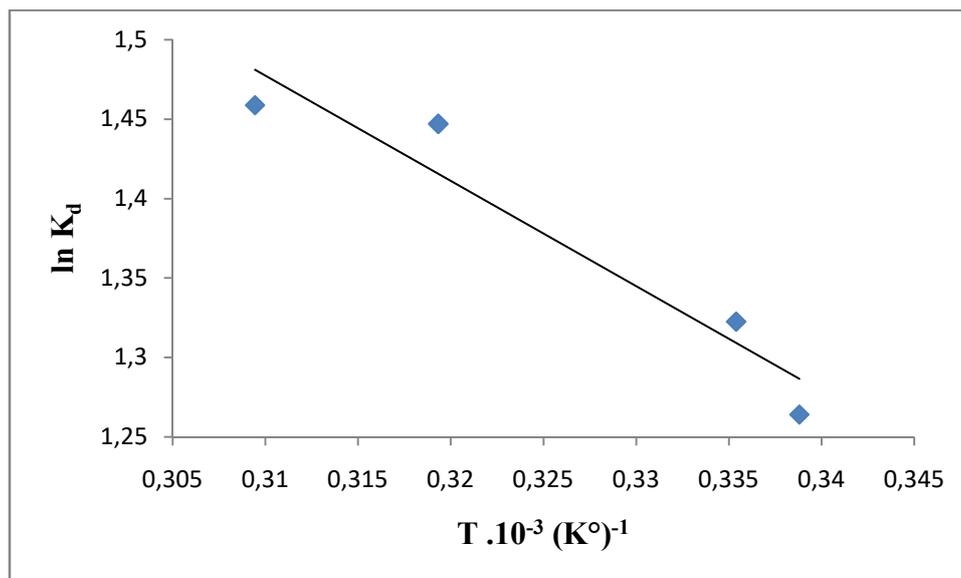


Figure IV.21 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

L'analyse des paramètres thermodynamiques (Tableau IV.5) montre que le processus d'adsorption pour le système étudié se fait avec une réaction spontanée et favorable ($\Delta G^\circ < 0$). La valeur négative de l'entropie montre l'affinité du matériau pour l'adsorption des orthophosphates (Das. *et coll.*, 2006).

Tableau IV.5: Paramètres thermodynamiques

ΔS° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	ΔH° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	ΔG° ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)			
		295,15 (K)	298,15 (K)	313,15 (K)	323 (K)
29,33	5,504	-3,1005	-3,276	-3,765	-3,917

IV.5 Application du traitement à un effluent réel

Dans cette dernière partie nous avons appliqué les paramètres optimaux trouvés précédemment sur une eau usée issue de la station d'épuration des eaux usées urbains de CHENOUA afin de contribuer à l'extension de l'emploi des coquilles d'œufs dans le domaine du traitement des effluents.

Le pH et la température de l'eau ont été mesurés sur site. Les prélèvements ont été conservés et acheminés vers le laboratoire où nous avons procédé aux autres analyses qui ont porté sur PO_4^{-3} . Les caractéristiques de l'effluent sont les suivantes :

Tableau IV.6: Les caractéristiques initiales de l'effluent

Paramètre	Valeurs
pH	7,82
T(°C)	18,9
PO_4^{-3} (mg.L ⁻¹)	13,1
DBO ₅ (mg d'O ₂ .L ⁻¹)	375
DCO (mg d'O ₂ .L ⁻¹)	305
MES (g.L ⁻¹)	220,42

Nous avons représenté sur la figure IV.22, l'évolution de la quantité des orthophosphates adsorbée par les coquilles d'œufs de la station d'épuration des eaux usées urbaines en fonction du temps.

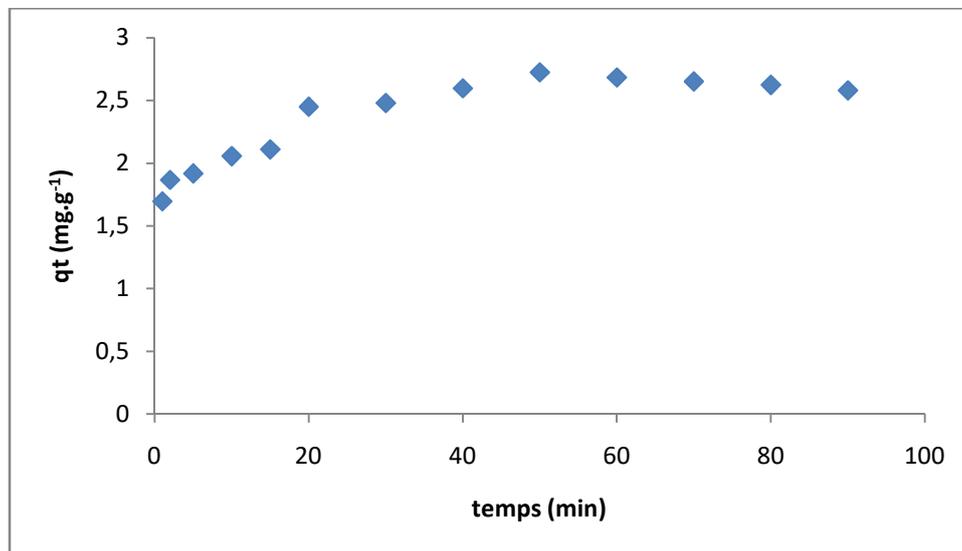


Figure IV.22. Evolution de la quantité adsorbée des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction de temps ($C_{ad}=3\text{g/L}$; $C_0 = 13,1\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,75$; $N=200\text{tr/min}$)

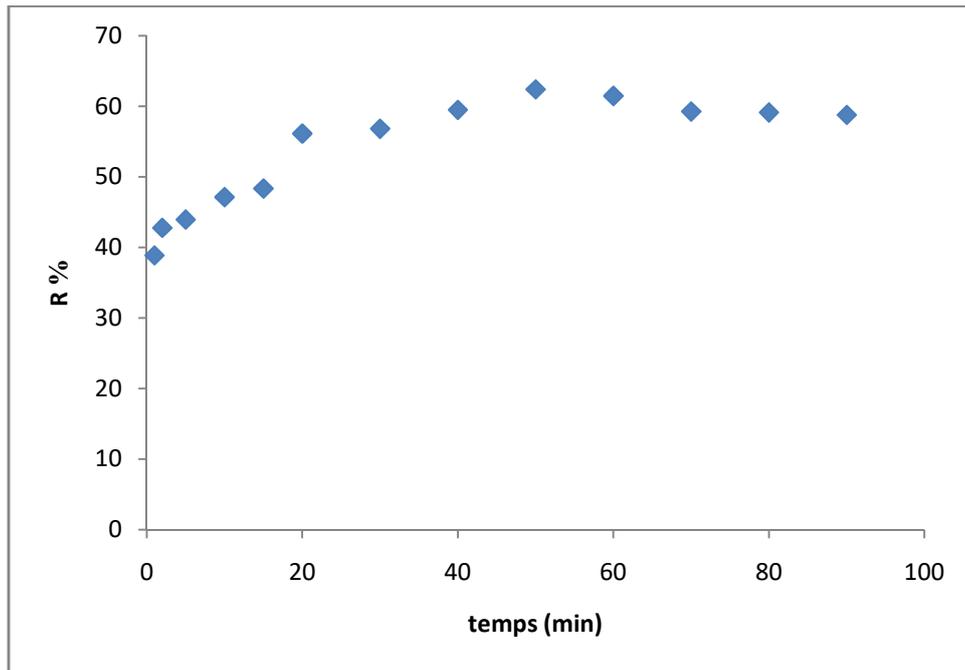


Figure IV.23. Evolution le rendement d'élimination des orthophosphates par les coquilles d'œufs en fonction de temps

($C_{ad}=3\text{g/L}$; $C_0 = 13,1\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,75$; $N=200\text{tr/min}$)

D'après la figure IV.23, une grande quantité d'orthophosphates est adsorbée par les coquilles d'œufs dès les vingt premières minutes. Un équilibre est atteint au bout de 60 minutes avec 62% d'élimination des orthophosphates correspondant à une concentration de 4,93 mg/l.

Référence bibliographique :

- [1] Mohammed Abdelbassat SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, 2002
- [2] Stumm W, chimie de l'interface solide-eau et processus à l'interface minérale-eau et particule-eau dans les systèmes naturels. John Wiley & Sons, inc, New York.
- [3] TALIDI Abdellah ; « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. » ; thèse de doctorat, 2006.
- [4] LATRACH, B ; « étude de l'adsorption compétitive binaire et ternaire des trois micropolluants organo-inorganiques sur charbon actif granulé (CAG) : Application à l'adsorption dynamique en lit fixe » ; mémoire de master, université de blida ; 2012
- [5] Fadi AL MARDINI ; Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; thèse de doctorat ; 2008
- [6] Mme. Carmen MANOLE CREANGĂ, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ; thèse de doctorat ; 2007
- [7] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere, 58, 1049-1070.
- [8] Tatianne Ferreira de Oliveira; Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse ; 2011
- [9] N.BARAKA, élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de doctorat ,2008
- [10] C. E. CHITTOUR ; « Chimie des surfaces : Introduction à la catalyse » ; 2^{ème} Edition ; (1981) ; P : 97.
- [11] LIAN-MING SUN et FRANCIS MEUNIER ; « Adsorption Aspects théorique » ; Technique de l'ingénieur ; J 2730-3 ; (2003).
- [12] LECLOIREC. P ; Polycopie adsorption ; Ecole des mines de Nantes ; (1996)
- [13] ARRIS SIHEM épouse CHEBIRA ; Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ; thèse de doctorat, 2008
- [14] JULIEN REUNGOAT ; Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels ; thèse de doctorat ; 2007
- [15] RADJI GHANIA ; « Modélisation mathématique de l'adsorption en phase liquide. Application à l'adsorption du pentachlorophenol sur argiles pontées mixtes » ; PFE ; université de Blida ; (2007).

- [16] I. LABIB, «étude de la cinétique de dégradation photocatalitique colorants synthétique » thèse de magister, école national polytechnique ,2006.
- [17] S.U. KHAN, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5(1980), Elsevier, New York.
- [18] Abdebaki, R; «Etude de l'adsorption des colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparé apartir du marc de café », Thèse de Doctorat, Université de Mentouri-Contantine, (2010).
- [19] Baroug, A, Fastrez, J, Lemaine, J, Rouxhet, P, G; « Adsorption of succinylated lysozyme on hydroxyapatite. », J.colloid interface sci. 189(1), 37-42 (1997).
- [20] Lopez-Macipi, A., Gomez-morales, J., Rodrigue-Clemente, R,. « the role of pH in the adsorption of Citrate ions on Hydroxyapatite. », J. colloid interface Sci., 200(1), 114-120 (1998).
- [21] C. CARDOT, «Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus» Ed. Ellipses, 1999.
- [22] LECLOIREC. C, LECLOIREC. P, ELMAGHARI. M, MORVAN. J, MARTIN.G, Journal. Envi. Anal. Chem.V.14, (1983), 127.
- [23] W. J. MASSCHELEIN, «processus unitaires du traitement de l'eau potable » Ed. CEBEDOC Sprl, Liège, 1996.
- [24] Grégorio Crini et Pierre-Marie badot ; traitement et epuration des eaux industielles polluées ; 2007
- [25] R. UBAGO-PEREZ, F. CARRASCO-MARIN, D. FAIREN- JIMENEZ, C. MORENO-CASTILLA, «Granular and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones » Microporous and Mesoporous Materials, Vol.92, pp. 64-70, 2006.
- [26] SABIHA HAMIDOUCHE ; « Préparation et caractérisation de supports adsorbants innovants organophiles à base d'argiles pontées et d'alginate de sodium. Application à l'adsorption du pentachlorophenol » ; mémoire de magister ; Université de Blida ; (2008).
- [27] OMAR BOURAS ; « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » ; thèse de doctorat ; Université de Limoges ; (2003).
- [29] Fabre, B., (1990)-« Influence de la nature des sols et de matière organiques sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines », Thèse de l'Univèrsité de Poitiers, n° d'ordre 381.
- [30] *v.lelerc*, (1995)- étude de la Co-adsorption de molécule organique et de cation minéraux sur charbon actifs, thèse de doctorat, université de limoges, N° d'ordre 28-1995.
- [31] Vimal-Chandra, S., Indra-Deo, M., Indra-Mani, M., (2006)- "Equilibrium modeling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash", Chem-Eng Journal., 117, 79-91.

[32] Barka, N., Nounah, A., Assabbane, A., Aît Ichou Y., «Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles : comparaison avec le charbon actif », Covaphos II V. 4, (2008), ISBN: 9954-8734-1-4.

[33] Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., «Adsorption of binary mixtures of cationic dyes», University of Cincinnati, P.O, V. 76, Issue 3, (2008)

[34] Turabik, M., « Adsorption of basic dyes from single and binary component systems onto bentonite: Simultaneous analysis of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 by first order derivative spectrophotometric analysis method», Journal of Hazardous Materials, 158, (2008), 52–64.

[35] Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu, M., (2010)- « Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites», Applied Clay Science., 50, 58-63.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'explorer la valorisation des coquilles d'œufs dans l'élimination des orthophosphatés.

Le traitement thermique des coquilles d'œufs a permis d'augmenter la surface spécifique qui s'est traduit par une augmentation notable de la capacité de fixer les orthophosphates.

L'étude cinétique a montré la rapidité du processus d'élimination des orthophosphates. Un temps d'équilibre de 40 minutes a été noté.

L'étude paramétrique de la biosorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs traitées a permis de mettre en évidence la dépendance de leur capacité des paramètres opératoires (pH, concentration initiale du polluant, masse de biosorbant, diamètre des particules et température)

Les résultats trouvés ont montré que l'élimination maximale des orthophosphates est obtenue dans les conditions opératoires suivantes : C_{ads} $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH}=6,75$; température de 22°C . la cinétique d'adsorption est un processus rapide qui atteint l'équilibre après 30-40 minutes de contact.

Les résultats expérimentaux ont permis de retenir les points suivants :

- L'application des différents modèles d'adsorption à deux paramètres a montré que l'adsorption des orthophosphate par les coquilles d'œufs obéit aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin. De plus, la caractéristique du modèle de Langmuir confirme que le processus d'adsorption est favorable. La capacité maximale d'adsorption est estimée à $11,55\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.
- Le modèle de réaction de surface de pseudo second ordre décrit convenablement la cinétique d'adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs.
- L'application des modèles de transfert a montré que l'adsorption des orthophosphates par les coquilles d'œufs est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticulaire.
- Les résultats de l'étude thermodynamique confirment que le processus de l'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$).
- L'application des paramètres optimaux sur un effluent réel (eau usée) a permis d'aboutir à un rendement d'élimination des orthophosphates de 62 %, correspondant à une concentration de $4,93\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Conclusion générale

Les conclusions extraites ouvrent des voies de recherche :

- Pour le domaine de traitement des eaux dans l'élimination d'autres polluants.
- Pour la valorisation des coquilles d'œufs chargée en phosphore, des efforts doivent être consacrés à l'étude du matériau pour son éventuelle réutilisation dans le domaine agricole.
- L'extrapolation du procédé de traitement à l'échelle industrielle par la réalisation des essais en mode continu.