

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**

**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE**

**N° D'ordre :**

**Série :**

**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

**THESE en vue de l'obtention**

**DU DOCTORAT EN SCIENCES**

**EN GENIE DES PROCEDES**

**Par : ZERMANE Samah**

**Purification de l'acide phosphorique:  
cas des métaux lourds et des matières  
organiques**

**Jury**

<b>Mr Mossaab Bencheikh Lehocine</b>	<b>Professeur , Université de Constantine</b>	<b>Président</b>
<b>Mr Abdeslam-Hassen Meniai</b>	<b>Professeur , Université de Constantine</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Mr Mahmoud Omari</b>	<b>Professeur , Université de Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr Djamel Barkat</b>	<b>Professeur , Université de Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mme Wahida Louaer</b>	<b>Maître de Conférences, Université de Constantine</b>	<b>Examineur</b>

...../...../.....

## **Remerciements**

*Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir permis de mener à terme ce travail. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur A.H. MENIAI, mon encadreur, qui m'a guidé et suivi tout le long de la réalisation de ce travail. Son assistance précieuse dont il a fait preuve durant mon encadrement, l'intérêt constant qu'il a manifesté à l'égard de mon travail, ses conseils, et la confiance qu'il m'a constamment témoignée, ont été pour moi très motivants.*

*J'exprime toute ma reconnaissance envers tous les membres de jury, Monsieur le professeur .BENCHEIKH LEHOCINE, Messieurs les Professeurs OMARI et BARKAT et Mme Docteur LOUAER.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Maryse Bacquet de m'avoir accueillie dans son laboratoire à l'université de Lille, pour ses conseils, et pour son amitié à mon égard ainsi que pour son côté humain et professionnel.*

*Les membres de la petite famille du laboratoire (LIPE) de Chimie industrielle qui ont tous contribué à leur manière à cette thèse, que dire sinon leur témoigner toute ma gratitude pour tout le bonheur qu'ils m'ont apporté. Merci aussi pour la bonne humeur que vous avez assurée tout au long de ces années.*

*Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humilité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années.*

*J'espère que ce travail leur témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards. Finalement je remercie toute ma famille et mes amis.*

## **Dédicace**

**A la personne qui est la source de succès dans ma vie, avec ses prières, ses encouragements et sa tendresse, ma très chère mère.**

**A celui qui était toujours près de moi, mon cher père.**

**A mes frères, mes sœurs, et ses petites familles.**

**A mes collègues du département de Chimie Industrielle**

**A tous ceux que j'aime et je respecte.**

**Je dédie ce travail.**

**Samah Zermane**

## Sommaire

- Liste des figures
- Liste des tableaux
- Nomenclature

Introduction générale.....	31
<b>Chapitre I : Généralités sur l'acide phosphorique.....</b>	<b>34</b>
1.1 Introduction.....	34
1.2 Généralités sur l'acide phosphorique.....	34
1.3 Propriétés .....	34
1.3.1 Propriétés physico-chimiques.....	35
1.3.2 Risque d'incendie et d'explosion.....	36
1.3.3 Corrosion.....	36
1.3.4 Stockage et manipulation.....	36
1.4 Utilisation.....	36
1.5 Technologie de fabrication de l'acide phosphorique.....	37
1.5.1 Procédé par voie thermique .....	37
1.5.2 Procédé par voie humide .....	37
1.6 La composition de l'acide phosphorique .....	38
1.7 Toxicité des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique .....	39
1.8 Conclusion .....	42
<b>Chapitre II : Etude bibliographique .....</b>	<b>43</b>
2.1 Introduction .....	43
2.2 Différents travaux concernant la purification de l'acide phosphorique.....	43

2.2.1 Travaux expérimentaux .....	43
2.2.2 Travaux de modélisation .....	47
2.3 Récapitulation des travaux extraits de la littérature concernant purification de l'acide phosphorique.....	48
2.4 Conclusion.....	51
Chapitre III : Aspects fondamentaux sur l'adsorption.....	52
3.1 Introduction.....	52
3.2 Le phénomène d'adsorption .....	52
3.3 Mise en évidence de l'adsorption par les solides .....	53
3.4 Phénomènes électriques aux interfaces.....	54
3.5 Le potentiel zeta.....	56
3.6 Interprétation des isothermes d'adsorption physique .....	57
3.7 Types d'adsorption .....	58
3.7.1 Physisorption .....	58
3.7.2 Chimisorption.....	58
3.8 Les adsorbants.....	59
3.8.1 Principaux adsorbants industriels.....	59
3.8.1a Argiles et terres décolorantes .....	60
3.8.1b Le charbon actif - Mode d'obtention.....	61
3.8.1c Le charbon issu des noyaux d'olive .....	62
3.8.2 Choix de l'adsorbant .....	63
3.9 Les procédés d'adsorption .....	64
3.9.1 Les procédés discontinus .....	64
3.9.2 Les procédés semi-continus .....	64
3.9.2a Adsorption en lit fixe.....	64

3.9.2b Adsorption en lit fluidisé .....	65
3.9.3 Les procédés continus .....	65
3.10 La capacité de fixation ou d'adsorption .....	65
3.10.1 Définition.....	65
3.11 Isothermes d'adsorption .....	68
3.12 Cinétique de l'adsorption.....	75
3.12.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) .....	76
3.12.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre .....	76
3.12.3 Modèle de la diffusion intra particule .....	77
3.12.4 Modèle d'ELKOVICH.....	77
3.13 Utilisations industrielles de l'adsorption .....	78
3.13.1 Applications industrielles diverses .....	78
3.13.2 Application de l'adsorption en phase liquide .....	79
3.13.3 Séparations gazeuses .....	79
3.13.4 Séparations liquides .....	79
3.14 Conclusion.....	79
Chapitre IV : Analyse chimique .....	80
4.1 Introduction.....	80
4.2 Facteurs Intervenant dans le choix d'une méthode analytique.....	81
4.3 Loi de Beer-Lambert.....	81
4.4 Validité de la loi de Beer - Lambert .....	83
4.5 Spectroscopie d'absorption atomique .....	83
4.5.1 Introduction.....	83
4.5.2 Principe de spectroscopie d'absorption atomique.....	84

4.5.3 Théorie élémentaire.....	85
4.5.4 Préliminaires expérimentaux .....	89
A- Méthode de la courbe d'étalonnage.....	89
B- Préparation des solutions échantillons .....	90
4.6 Spectrométrie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible.....	90
4.6.1 Introduction .....	90
4.6.2 Les principaux types d'appareils .....	93
4.6.3 Principe de la spectroscopie .....	93
4.6.4 Applications de la méthode .....	96
4.6.5 Limite de validité de la spectrophotométrie .....	96
4.7 Conclusion.....	96
Chapitre V : Techniques de caractérisation des adsorbants.....	97
5.1 Introduction.....	97
5.2 Caractérisation des supports avant et après adsorption .....	97
5.2.1 Préparation des adsorbants.....	97
5.2.2 Préparation des solides après adsorption compétitive.....	98
5.3 Méthodes quantitatives.....	98
5.3.1 Analyses élémentaires.....	98
5.3.2 La mesure de la surface spécifique (BET).....	99
5.3.2a Calcul de la surface spécifique.....	99
5.3.2b Résultats de BET.....	99
5.4 Méthode qualitative.....	100
5.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	100
5.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	103

5.5 Méthodes spectroscopiques.....	107
5.5.1 Analyse IR.....	107
5.5.2 Analyse de microscopie optique .....	113
5.6 Conclusion.....	117
Chapitre VI : Résultats expérimentaux et discussion.....	118
6.1 Introduction.....	118
6.2 Elimination du DBP.....	119
6.2.2 Effet du temps de contact.....	120
6.2.3 Effet du rapport solide- liquide .....	121
6.2.4 Effet de la vitesse d'agitation.....	123
6.2.5 Effet de la concentration initiale de DBP .....	125
6.2.6 Effet de la température.....	127
6.2.7 Les isothermes d'équilibre.....	128
6.2.8 Effet de la nature du support.....	132
6.2.9 Détermination de la cinétique d'adsorption du DBP.....	134
6.2.10 Effet des paramètres physico- chimiques sur la cinétique de la rétention du deuxième ordre.....	136
6.2.11 Calcul des paramètres thermodynamiques .....	140
6.2.11a L'énergie d'activation.....	140
6.2.11b Calcul de l'enthalpie de la réaction .....	141
6.2.11c L'énergie de Gibbs et l'entropie apparente d'adsorption .....	142
6.3 L'élimination par adsorption des métaux lourds présents dans l'acide phosphorique, utilisant différents adsorbants.....	143

6.3.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale.....	143
6.3.1d Comparaison des rendements .....	147
6.3.2 Effet du rapport solide- liquide .....	148
6.3.3 Effet de la vitesse d'agitation .....	151
6.3.4 Effet de temperature.....	153
6.3.5 Les isothermes d'équilibre.....	156
6.3.6 Effet de la nature du support.....	162
6.3.7 Détermination de l'ordre de la cinétique de fixation .....	163
6.3.8 Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique de la rétention du deuxième ordre.....	168
6.3.9 Calcul des paramètres thermodynamiques.....	180
a- Calcul de l'enthalpie de la reaction.....	181
C- L'énergie de Gibbs et l'entropie apparente d'adsorption .....	181
6.3.10 Etude de la sélectivité entre métaux et matière organique dans le cas d'adsorption indépendante .....	182
6.4 Adsorption compétitive.....	185
6.4.1 Effet du pH de la solution de l'acide phosphorique (concentration initiale de la solution de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).....	186
6.4.2 Effet du temps de contact.....	187
6.4.3 Effet de la nature de l'adsorbant .....	189
6.4.4 Effet du rapport solide- liquide.....	191
6.4.5 Effet de la vitesse d'agitation .....	192
6.4.6 Effet de la concentration initiale des polluants (composition des roches de phosphates) .....	193

6.4.7 Effet de la concentration initiale des polluants sur la sélectivité de l'adsorption.....	195
6.4.8 Comparaison entre les rendements d'adsorption indépendante et compétitive .....	197
6.4.9 Les isothermes d'équilibre.....	200
6.4.10 Test de cinétique .....	202
6.5 Conclusion.....	207
Chapitre VII : Simulation numérique sur le procédé d'adsorption .....	208
7.1 Introduction.....	208
7.2 Transfert de matière entre phases.....	208
7.3 Coefficient de transfert de masse .....	209
7.4 Coefficient de diffusion .....	210
7.4.1 Première méthode de calcul du coefficient de diffusion.....	210
7.4.1a Coefficient de diffusion interne (dans les micropores) .....	211
7.4.1b Coefficient de diffusion externe (dans les macropores).....	212
7.4.1c Organigramme de la première method.....	213
7.4.1d Discussion des résultats des calculs de la première méthode .....	217
7.4.2 Deuxième méthode de calcul du coefficient de diffusion.....	221
7.4.2a Bilan de transfert de matière .....	221
7.4.2b Model mathématique.....	222
7.4.2c Procédure numérique .....	224
7.4.2d Maillage.....	225

7.4.2e Résultats et discussion de la deuxième method.....	228
7.4.3 Comparaison des résultats du coefficient de diffusion trouvés par les deux methods.....	238
7.5 Etude thermique.....	245
7.5.1a Fonction objective pour le processus d'optimisation .....	245
7.5.2 Le transfert de chaleur dans les adsorbants.....	253
7.6 Estimation.....	256
7.6.1 Taux de distribution.....	256
7.6.2 Facteur de separation.....	256
7.6.3 Courbe d'équilibre.....	258
7.6.4 Temps de contact entre les deux phases.....	260
7.6.7 Discussion.....	262
7.7 Conclusion.....	263
Conclusion générale.....	264
- Références bibliographiques	
• Annexe 1 : Procédés de fabrication de l'acide phosphorique	
• Annexe 2 : Fiches Internationales de Sécurité Chimique	
• Annexe 3 : Analyse de BET	
• Annexe 4 : Méthodologie expérimentale	
• Annexe 5 : Algorithmes des méthodes numériques utilisées	
• Annexe 6 : Discrétisation des équations différentielles	
• Annexe 7 : Calcul du temps de contact	
- Travaux publiés	

## Liste des Figures

Titre de la Figure
- <b>Figure (1.1) : Formule moléculaire de Phtalate de Dibutyl (DBP)</b>
- <b>Figure (3.1) : Le phénomène d'adsorption</b>
- <b>Figure (3.2) : Schéma de doubles couches électriques</b>
- <b>Figure (3.3) : Interprétation des isothermes d'adsorption physique.</b>
- <b>Figure (3.4) : Adsorption discontinue</b>
- <b>Figure (3.5) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type I</b>
- <b>Figure (3.6) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type II</b>
- <b>Figure (3.7) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 3</b>
- <b>Figure (3.8) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 4</b>
- <b>Figure (3.9) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 5</b>
- <b>Figure (4.1) : Atomes excités ou ions donnant un spectre d'émission</b>
- <b>Figure (4.2) : Diagramme énergétique simplifié</b>
- <b>Figure (4.3) : Principe du spectrophotomètre UV.Visible mono faisceau</b>
- <b>Figure (4.4) : Principe du spectrophotomètre UV.Visible double faisceau.</b>
- <b>Figure (4.5) : Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un milieu d'épaisseur <math>l</math> avec une constante d'absorption <math>\alpha</math> et une concentration d'absorbants <math>C</math></b>
- <b>Figure (5.1) : Planche de photographies du CNO</b>
- <b>Figure (5.2) : Appareil ATG (TGA – Q 50 V6.7/Build 203) utilisée</b>
- <b>Figure (5.3) : Thermo grammes pour le charbon actif</b>
- <b>Figure (5.4) : Thermo grammes pour charbon issu des noyaux d'oliveslk</b>
- <b>Figure (5.5) : Thermo grammes pour la bentonite</b>
- <b>Figure (5.6) : Appareil IR</b>

- **Figure (5.7) : Pastilleuse (Perkin-Elmer)**
- **Figure (5.8) : Spectres IR avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour charbon actif**
- **Figure (5.9) : Spectres IR avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour (b) charbon issu des noyaux d'olive**
- **Figure (5.10) : Spectres IR avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour la bentonite**
- **Figure (5.11) : Microscopie optique (OLYMPUS –BX41) utilisée**
- **Figure (5.12) : Photographies réalisées par microscopie optique avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour le CAI (x 50)**
- **Figure (5.13) : Photographies réalisées par microscopie optique avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour le CNO (x 50)**
- **Figure (5.14) : Photographies réalisées par microscopie optique avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour la bentonite (x 50)**
- **Figure (6.1) : Effet de la concentration initiale de  $H_3PO_4$  sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique (A), et sur le pH de la solution contaminée (B)**  
( $C_0=300$  mg/l,  $5_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $dp=0.5$  mm)
- **Figure (6.2) : Effet du temps de contact sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique**  
( $C_0=50$  mg/l,  $5_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)
- **Figure (6.3) : Effet du rapport solide. liquide sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CNO, (B) CAI, (C) la bentonite, ( $C_0=50$  mg/l,  $5_a=500$  tr/m,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)**
- **Figure (6.4) : Effet du rapport solide /liquide sur la quantité adsorbée du DBP dans l'acide phosphorique, ( $C_0=50$  mg/l,  $5_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)**
- **Figure (6.5) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CNO, (B) CAI, (C) la bentonite, ( $C_0=50$  mg/l,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)**
- **Figure (6.6) : Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption du DBP dans l'acide phosphorique ( $C_0=50$  mg/l,  $5_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)**
- **Figure (6.7) : Effet de la concentration initiale sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CNO, (B) CAI, (C) la bentonite, ( $5_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,**

**T=23°C, pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.8) : Effet de la température sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CNO, (B) CAI, (C) la bentonite, ( $C_0 = 50$  mg/l,  $5a = 500$  tr/m,  $r_{sl} = 0.5$  g/l, pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.9) : Linéarisation des isothermes du DBP sur les trois adsorbants : (A) Freundlich (B) Langmuir, (C) Temkin; (d) BET (e) DR, (f) Redlich-Peterson; ( $r_{sl} = 0.5$  g/l,  $5a = 500$  tr/m, T=23°C, pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.10) Effet de la nature de support sur la rétention des cations de DBP ; ( $C_0=50$ mg/l,  $5a = 500$ tr/m,  $r_{sl} = 0.5$  g/l, T=23°C, pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.11) : La comparaison entre les rendements d'adsorption de DBP dans l'acide phosphorique par rapport aux différents supports ; ( $C_0=50$  mg/l,  $5a = 500$  tr/m,  $r_{sl} = 0.5$  g/l, T=23°C, pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.12) : Tests des cinétiques du DBP présent dans l'acide phosphorique sur les trois adsorbants (A) Premier ordre (B) Deuxième ordre (C) Diffusion intra particule (D) Elovich ( $C_0=50$  mg/l,  $5a = 500$ tr/m,  $r_{sl} = 0.5$ g/l, T=23°C, pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.13.a) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du DBP sur le CNO, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.13.b) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du DBP sur le CAI, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.13.c) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du DBP sur la bentonite, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.14) : Variation de la constante de vitesse en fonction de la température pour différents supports. (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.15) : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour différents supports. (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.16.a) : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $5a=500$  tr/m,  $r_{sl} = 2$  g/l, T=23°C, pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.16.b) : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant :**

**(A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $5a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.16.c) : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $5a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.16.d) : Comparaison entre le rendement d'adsorption de cuivre, cadmium et zinc présents dans l'acide phosphorique par rapport aux trois supports ; ( $C_0=6, 3, 10$  mg/l,  $5a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.17.a) : Effet du rapport solide. liquide sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO; ( $C_0=6$  mg/l,  $5a=500$  tr/m,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.17.b) : Effet du rapport solide. liquide sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=3$  mg/l,  $5a=500$  tr/m,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.17.c) : Effet du rapport solide. liquide sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=3$  mg/l,  $5a=500$  tr/m,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.18.a) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=6$  ppm,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.18.b) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=3$  mg/l,  $r_{sl}=20$ g/l,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.18.c) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=3$  mg/l,  $r_{sl}=20$ g/l,  $T=23^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.19.a) : Effet de la température sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=6$  ppm,  $r_{sl}=2$  g/l,  $5a=500$  tr/m,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

**- Figure (6.19.b) : Effet de la température sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ; ( $C_0=3$  mg/l,  $5a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)**

- Figure (6.19.c) : Effet de la température sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ;(  $C_0=10$  mg/l,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.20.a) : Linéarisation des isothermes du cuivre sur les trois adsorbants : (A) Freundlich (B) Langmuir, (C ) Temkin; (d) BET (e) DR, (f ) Redlich.Peterson; ( $r_{sl}=0.5$  g/l,  $5a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.20.b) : Linéarisation des isothermes du cadmium sur les trois adsorbants : (A) Freundlich (B) Langmuir, (C ) Temkin; (d) BET (e) DR, (f ) Redlich.Peterson; ( $r_{sl}=0.5$  g/l,  $5a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.20.c) : Linéarisation des isothermes du DBP sur les trois adsorbants : (A) Freundlich (B) Langmuir, (C ) Temkin; (d) BET (e) DR, (f ) Redlich.Peterson; ( $r_{sl}=0.5$  g/l,  $5a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.21) : Effet de la nature de support sur la rétention des cations de cadmium en utilisant plusieurs supports, ( $C_0=3$  mg/l,  $5a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure ( 6.22.a) : Test d'une cinétique du premier ordre pour la rétention du cuivre présent dans l'acide phosphorique sur : (A) CAI, (B) la bentonite, (C ) CNO ; ( $C_0=2$  mg/l,  $5a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.22.b) : Test d'une cinétique du premier ordre pour la rétention du cadmium présent dans l'acide phosphorique sur (A) CAI, (B) la bentonite ; ( $C_0=3$  mg/l,  $5a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.22.c ) : Test d'une cinétique du premier ordre pour la rétention du zinc présent dans l'acide phosphorique sur (A) CAI, (B) la bentonite ( $C_0=10$  mg/l,  $5a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.23.a) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur le CAI, (a) concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c) la température ,(d) la vitesse d'agitation, (  $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.23.b) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur la bentonite, (a) concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c) la température ,(d) la vitesse d'agitation, ( $\text{pH}=3.5$ ,  $dp=0.5$  mm)
- Figure (6.23.c) effet des paramètres physico-chimique sur la cinétique du 2ème ordre du

**cuivre sur CNO, concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c) la température, (d) la vitesse d'agitation, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.24.a) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cadmium sur le CAI, (a) concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c ) la température ,(d) la vitesse d'agitation, ( pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.24.b) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cadmium sur la bentonite, (a) concentration initiale , (b) rapport solide/liquide, (c ) la température ,(d) la vitesse d'agitation, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.24.c) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cadmium sur CNO, concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c ) la température ,(d) la vitesse d'agitation, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.25.a) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur la bentonite, concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c ) la température ,(d) la vitesse d'agitation**

**- Figure (6.25.b) : Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur le CAI, concentration initiale, (b) rapport solide/liquide ; (c ) la température ,(d) la vitesse d'agitation**

**- Figure (6.26) : Variation de la constante de vitesse en fonction de la température pour (A) CAI, (B) la bentonite, (C) CNO, (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6.27) : Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour CAI (pH=3.5, dp=0.5 mm)**

**- Figure (6-28) : Comparaison entre les rendements d'adsorption indépendante par rapport aux (A) Adsorbants (B) éléments présents dans l'acide phosphorique ; ( $C_0=25\text{mg/l}$ ,  $r_{sl} = 2 \text{ g/l}$ ,  $V_a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $\text{dp}=0.5 \text{ mm}$ )**

**- Figure (6.29) : Effet du pH de la solution de l'acide phosphorique sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CNO : ( $t= 60 \text{ min}$ ,  $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{dp}=0.5 \text{ mm}$ )**

**- Figure (6.30) : Effet du temps de contact sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ )**

et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CAI: (a) $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ , (B)  $r_{sl} = 2 \text{ g/l}$ , (C)  $r_{sl} = 3 \text{ g/l}$ , ( $5a=500 \text{ tr/m}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.31) : Effet de la nature de support sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) bentonite, (C) CNO, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $5a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.32) : Effet du rapport solide liquide sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CNO à un temps de contact: (A) 30 minutes, (B) 60 minutes, (C) 90 minutes, ( $5a=500 \text{ tr/m}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.33) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CAI à un temps de contact: (A) 30 minutes, (B) 60 minutes, (C) 90 minutes, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.34) : Effet de la composition des roches de phosphates sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CNO : Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $5a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.35) : Effet de la sélectivité d'adsorption compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CNO : Rendement d'adsorption, (B) Capacité d'adsorption, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $5a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.36) : Comparaison entre les rendements d'adsorption indépendante et compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CAI : ( $C_0=30\text{mg/l}$ ,  $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $Va= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.37) : Linéarité des isothermes d'adsorption compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les CNO : (A) Isotherme de Langmuir (B) Isotherme de Freundlich (C) BET ; ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $5a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

- Figure (6.38.a) : Test de cinétique du premier ordre de la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,

**Cd<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les CNO pour: Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )**

**- Figure (6.38.b) : Test de cinétique du deuxième ordre de la rétention compétitive de (Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les CNO pour: Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )**

**- Figure (6.38.c) : Test de cinétique de diffusion intra particule de la rétention compétitive de (Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>) et (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CNO pour: Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.44$ ,  $dp = 0.5 \text{ mm}$ )**

**- Figure (7.1) : Particule de l'adsorbant**

**- Figure (7.2) : Un élément de 5 volume sphérique**

**- Figure (7.3) : Elément de maillage de la sphère espace - temps**

**-Figure (7.4) : Validation du code de calcul développé au cour du présent travail par rapport aux résultats de [51]**

**- Figure (7.5.a) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle Cas d'adsorption du Cuivre présent en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en utilisant : (A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO**

**- Figure (7.5.b) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle Cas d'adsorption du cadmium présent en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en utilisant : (A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO**

**- Figure (7.5.c) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle Cas d'adsorption du Zinc présent en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en utilisant : (A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO**

**- Figure (7.5.d):Recherche du coefficient de diffusion superficielle Cas d'adsorption du DBP présent en H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en utilisant : (A) CNO ; (B) CAI, (C) Bentonite**

**- Figure (7.6-a) : Capacité d'adsorption à l'intérieur de la particule de bentonite à différents temps des éléments de : (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50 \text{ mg/l}$  respectivement,  $r=0,5 \text{ g/l}$ ,  $\text{pH}=1,28$ )**

**- Figure (7.6-b) : Capacité d'adsorption à l'intérieur de la particule de CAI à différents temps des éléments de : (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50 \text{ mg/l}$ )**

respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )

- Figure (7.6-c) : Capacité d'adsorption à l'intérieur de la particule de CNO à différents temps des éléments de : (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )

- Figure (7.7-a) : Comparaison entre les capacités d'adsorption des différents polluants à l'intérieur de la particule de : (A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )

- Figure (7.7-b) : Comparaison entre les capacités d'adsorption à l'intérieur de la particule de la bentonite, CAI, CNO des éléments (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )

-Figure (7.8.a) : Schéma présentatif du logiciel

-Figure (7.8.b) : Barre de menu du logiciel

- Figure (7.9.a) : Cinétique du DBP présentée par le logiciel (Adsorption de convection, désorption) sur (a) CA, (b) Bentonite (C) CNO, ( $C_0=50$  mg/l,  $S=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

- Figure (7.9.b) : Cinétique du cuivre présentée par le logiciel (Adsorption de convection, désorption) sur (a) CA, (b) Bentonite (C) CNO, ( $C_0=10$  mg/l,  $S=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

- Figure (7.9.c) : Cinétique du cadmium présentée par le logiciel (Adsorption de convection, désorption) sur (a) CA, (b) Bentonite (C) CNO, ( $C_0=10$  mg/l,  $S=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

- Figure (7.9.d) : Cinétique du zinc présentée par le logiciel (Adsorption de convection, désorption) sur (a) CA, (b) Bentonite (C) CNO, ( $C_0=10$  mg/l,  $S=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

- Figure (7.10) : Diffusion de chaleur dans un adsorbant

- Figure (7.11) : Transfert du soluté de la phase liquide à la phase solide

## Liste des Tableaux

<b>Titre du tableau</b>
<b>Tableau (1.1) : Propriétés du <math>H_3PO_4</math></b>
<b>Tableau (1.2) : Impuretés de l'acide phosphorique (<math>\geq 30\%</math> <math>P_2O_5</math>)</b>
<b>Tableau (1.3) : La composition de l'acide phosphorique des différentes roches du Minerai de phosphate</b>
<b>Tableau (1.4) : Propriétés des éléments chimiques Cu, Cd, Zn</b>
<b>Tableau (1.5) : Propriétés de la matière organique DBP</b>
<b>Tableau (2.1) : Récapitulatif de l'étude bibliographique de purification de l'acide phosphorique</b>
<b>Tableau (3.1) Différentes étapes d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide</b>
<b>Tableau (3.2) : Différences principales entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique des gaz</b>
<b>Tableau (3.3) : Propriétés physiques de charbon actif</b>
<b>Tableau (3.4) : Propriétés physiques de certains adsorbants</b>
<b>Tableau (3.5) : Les différents modèles des isothermes d'équilibre</b>
<b>Tableau (4.1) : Taux d'excitation des atomes à l'équilibre en fonction de la longueur d'onde de la transition et de la température</b>
<b>Tbleau (4.2) : Exemple classique d'interférence spectrales</b>
<b>Tableau (4.3) Radiations électromagnétiques</b>
<b>Tableau (4.4) : Termes et symboles importants utilisés dans les mesures d'absorption</b>

<b>Tableau (5.1) : Analyse élémentaire des supports</b>
<b>Tableau (5.2) : Résultats BET</b>
<b>Tableau (5.3) : Résultats ATG des trois supports</b>
<b>Tableau (5.4) : Attributions des bandes IR des trois supports</b>
<b>Tableau (6.1) : Comparaison par rapport à la concentration initiale du DBP</b>
<b>Tableau (6.2) Constantes des isothermes d'adsorption du DBP.</b>
<b>Tableau (6.3) : Les relations des isothermes du DBP sur les trois adsorbants</b>
<b>Tableau (6.4) : Comparaison entre les constantes des isothermes d'adsorption du DBP trouvés dans cette étude et ceux du A.Boualia et al</b>
Tableau (6.5) : Rendement des différents supports en fonction du temps
<b>Tableau (6.6) : Constantes des cinétiques de DBP d'ordre 1, 2 et des deux modèles de la diffusion intra particule d'adsorption et d'Elovich</b>
<b>Tableau (6.7) : Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du DBP</b>
<b>Tableau (6.8) : Les constantes de thermodynamique d'adsorption du DBP</b>
Tableau (6.9) : Rendement des trois supports en fonction du temps
<b>Tableau (6.10) : Constantes des isothermes d'adsorption des métaux lourds.</b>
<b>Tableau (6.11) : Les relations des isothermes des métaux lourds sur les trois adsorbants</b>
<b>Tableau (6.12) : Constantes de cinétique d'ordre 1, 2 et du modèle de la diffusion intra particule d'adsorption des métaux lourds</b>
<b>Tableau (6.13.a) Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du cuivre</b>
<b>Tableau (6.13.b) : Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du cadmium</b>

<b>Tableau (6.13.c) : Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du Zinc</b>
<b>Tableau (6.14) : Les constantes de thermodynamique d'adsorption du cuivre</b>
<b>Tableau (6.15) : Rendements de l'adsorption compétitive des différents paramètres étudiés.</b>
<b>Tableau (6.16) : Constantes des isothermes d'adsorption du DBP.</b>
<b>Tableaux (6.17) : Constantes de cinétique d'ordre 1 et 2 et de diffusion intra particulaire d'adsorption compétitive de (<math>\text{Cu}^{+2}</math>, <math>\text{Cd}^{+2}</math>, <math>\text{Zn}^{+2}</math>, DBP) des trois roches ( A) d'Algérie, (B) Tunisie, et (C) Maroc respectivement</b>
<b>Tableaux (6.18) : Paramètres optimums pour une meilleure purification de <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> par adsorption indépendante et compétitive</b>
<b>Tableau (7.1): Valeurs de <math>C/C_0</math> à 5 min pour les trois types de roches de phosphate.</b>
<b>Tableau (7.2): Valeurs de la capacité <math>q</math> à 5min pour les trois types de roches de phosphate.</b>
<b>Tableau (7.3): Valeurs de la capacité à l'équilibre <math>q_e</math> pour les trois types de roches de phosphate.</b>
<b>Tableau (7.4): Valeurs du coefficient de transfert de masse <math>K_f</math> pour les trois types de roches de phosphate.</b>
<b>Tableau (7.5): Valeurs du coefficient de diffusion interne <math>D_i</math> pour les trois types de roches de phosphate</b>
<b>Tableau (7.6): Valeurs du coefficient de diffusion externe <math>D_m</math> pour les trois types de roches de phosphate</b>
<b>Tableau (7.7) : Autres résultats du programme</b>
<b>Tableau (7.8) : Les données expérimentales utilisées dans les codes de calcul</b>

**Tableau (7.9) : Les résultats obtenus des coefficients de diffusion  $D_s$  et du coefficient de transfert de masse  $K_f$**

**Tableau (7.10) : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques trouvés par les deux méthodes numériques**

**Tableau (7.11.a) : Résultats du logiciel de l'adsorption du DBP**

**Tableau (7.11.b) Résultats du logiciel de l'adsorption du cuivre**

**Tableau (7.11.c) : Résultats du logiciel de l'adsorption du cadmium**

**Tableau (7.11.d) : Résultats du logiciel de l'adsorption du zinc**

**Tableau (7.12) : Résultats obtenu à partir des données expérimentaux**

---

## NOMENCLATURE

---

$A$  : Absorbance ou la densité optique de la solution,  $A = K.L.N_0$

$A_\lambda$  : Absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

$A_{\lambda,i}$  : Absorbance ou la densité optique de l'espèce 'i' pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

$A_s$  : Surface spécifique par unité de masse de particule solide [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ].

$Bi$  : Nombre de Biot basé sur la surface de diffusion ;  $Bi = \frac{K_f d_p C_0}{2D_s \rho_p q_0} = \frac{h.R_g}{D}$

$C_s, C_f$  : Concentrations initiale et finale du soluté dans l'adsorbant respectivement [ $\text{g/l}$ ].

$C_1$  : Concentration de la solution principale [ $\text{mol/l}$ ].

$C_2$  : Concentration de la solution élémentaire [ $\text{mol/l}$ ].

$C'$  : Vitesse de la lumière [ $\text{m/s}$ ].

$C_0, C_e$  : Concentrations initiale et à l'équilibre en métal dans la solution [ $\text{mg/l}$ ].

$C_i$  : Concentration de l'espèce 'i' absorbante [ $\text{mol/l}$ ].

$C_b(t)$  : Concentration de la phase liquide adsorbée [ $\text{g/cm}^3$ ].

$C_b^*(t)$  : Concentration de la phase liquide dimensionnelle dans l'interface,  $C_b^* = C/C_0$

$C_s(t)$  : Concentration de la phase adsorbée dans l'interface solide liquide [ $\text{g/cm}^3$ ].

$d$  : Densité de l'acide phosphorique pur.

$d_a$  : Densité d'un adsorbant.

$d_{\text{eau}}, d_{\text{acide}}$  : Densités de l'eau et de l'acide phosphorique.

$d_p$  : Diamètre de la particule de solide [ $\text{cm}$ ].

$D$  : Coefficient de diffusion [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ].

$D_s$  : Coefficient de diffusion superficielle interne [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ].

$D_m$  : Coefficient de diffusion externe [ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ].

---

---

$D_g$  : Paramètre de distribution de surface,  $D_g = \frac{M}{V} \frac{q_0}{C_0}$

D : Diffusivité.

**$E_a$  : Energie d'activation (J/mole).**

$f$  : Coefficient de friction.

F : Fluorescence atomique.

$g/g_0$  : Rapport de poids statistiques entre l'état excité et l'état fondamental.

H : Constante de Planck [J.s].

h : Coefficient de transfert de chaleur [ $w/m^2 \cdot ^\circ C$ ]

I,  $I_0$  : Intensités rayonnantes réfractée et incidente.

$K_f$  : Coefficient de transfert de masse [cm/s].

$K_{int}$  : Constante de la cinétique du modèle de la diffusion intra particule [ $mg/g \cdot min^{1/2}$ ].

$K_1, K_2$  : Constantes des cinétiques du premier [ $min^{-1}$ ], et deuxième ordre [ $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ].

$K_{ads}$  : Constante de distribution de l'adsorption,  $K_{ads} = \frac{q_e r_{sl}}{C_0 - r_{sl} q_e}$

$K_s$  : Constante englobant une série facteur [ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ].

$K'$  : Constante liée au coefficient d'absorption [ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ].

$K_a$  : Constante qui dépend de l'efficacité du processus d'atomisation.

K : Constante de Boltzmann [J/ K].

L : Chemin optique à travers la flamme [cm].

l: Longueur du trajet optique [cm].

$m_{sel}$  : Masse de sel ajouté [mg].

$m_{métaux}$  : Masse de métal voulu [mg].

$M_{sel}$  : Masse molaire de sel [g/ mol].

$M_{métaux}$  : Masse molaire du métal [g/ mol].

**MM : Masse molaire de l'acide phosphorique [g/mol].**

---

---

$m$  : Masse totale du support dans le réacteur batch [g].

$m_{\text{solution}}$  : Masse de la solution [g].

$m_{\text{pur}}$  : Masse de l'acide phosphorique pur [g].

$m_0^*$  : Quantité de soluté par quantité d'adsorbant frais [Kg de soluté / kg d'adsorbant frais].

$M_i^{\text{exp}}$  : Teneur en solution expérimentale.

$M_i^{\text{ana}}(Bi, D)$  : Teneur analytiques en humidité.

$M(t)$  : Taux d'humidité dans l'instant  $t$ .

MEQ : Teneur en humidité pour  $t \rightarrow \infty$

$M_i$  : Teneur en solution pour  $t = 0$ .

$N_p$  : Nombre de points expérimentaux.

$n_1, n_2$  : Les orbitaux.

$N_0$  : Nombre d'atomes à l'état fondamental.

$N_1$  : Nombre d'atomes à l'état excité.

$P$  : Pureté de l'acide phosphorique.

$Q$  : Rendement quantique du processus de fluorescence atomique.

$q_t, q_e$  : Capacités d'adsorption en fonction du temps, et à l'équilibre [mg /g de support].

$q_{e2}$  : Constante liée à la cinétique du deuxième ordre [mg de polluant/g de support].

$q(r,t)$ : Capacité d'adsorption du support en fonction du rayon d'adsorbant [mg.g<sup>-1</sup>].

$q_{\text{avg}}$ : Capacité moyenne d'adsorption du support [mg.g<sup>-1</sup>].

$q_{\text{avg}}^*$  : Capacité d'adsorption adimensionnelle du support  $q^* = q/q_0$

$q_s(t)$ : Capacité d'adsorption du support dans l'interface solide-liquide [mg.g<sup>-1</sup>].

$q_0$ : Capacité initiale d'adsorption du support [mg.g<sup>-1</sup>].

$q(t)$  : Quantité de soluté adsorbé par gramme de charbon au temps  $t$  [mg.g<sup>-1</sup>].

$R$  : Rendement d'adsorption de chaque polluant [%].

$R'$  : Constante des gaz parfait (J/mol.K).

---

---

$r_{\text{barreau}}$  : Rayon du barreau magnétique [m].

$R_s$  : Facteur de séparation par :  $R_s = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)}$

$R_c$  : Rayon du micropore [cm].

$R_g$  : Rayon du grain [cm].

Re: Critère de Reynolds.  $Re = \frac{\rho \cdot V_a^* \cdot d_p}{\mu}$

$R_p$  : Rayon de la particule solide (adsorbant) [m].

$r$  : Coordonnée radiale [cm].

$R^*$  : Coordonnée radiale dimensionnel  $R^* = 2r / d_p$

$r_{sl}$  : Concentration du support [g/cm<sup>3</sup>].

$\check{r}$  : Rayon moyen des pores [mm].

$R^2$  : Facteur de corrélation.

$S$  : Surface de diffusion (section de l'éprouvette) [cm<sup>2</sup>].

$Sh_m$  : Critère de Sherwood.  $Sh_m = \frac{2 \cdot R_g}{\delta}$

$Sc$  : Critère de Schmid.  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m}$

$T$  : Température [K].

$T'$  : Transmission [%].

$T_d$  : Taux de distribution  $T_d = \frac{W \cdot m_0^*}{v \cdot \epsilon \cdot C_0}$

$t$  : Temps [min].

$t_{1/2}$  : Temps de demi - réaction [s].

$T^*$  : Temps adimensionnel,  $T^* = 4D_s \cdot t / d_p^2$

---

---

$T_0$  : Température initiale de l'adsorbant [K]

$T_\infty$  : Température de la solution [K]

$V$  : Volume de la solution [l].

$V_a$  : Vitesse d'agitation [tour/minute].

$V_a^*$  : Vitesse d'agitation [m/s].

$V'$  : Volume du contacteur [l].

$V_1$  : Volume de la solution initiale à prélevé [l].

$V_2$  : Volume de la solution élémentaire [l].

$V_{\text{eau}}, V_{\text{acide}}$  : Volumes de l'eau et de l'acide phosphorique respectivement [l].

$V_{\text{solution}}$  : Volume de la solution [l].

$V_t$  : Volume totale [l].

$W$  : Volume d'adsorbant frais [l].

$X$  : Concentration en soluté dans la phase fluide,  $X = \frac{C}{C_0}$

$Y$  : Concentration en soluté adsorbé,  $Y = \frac{m}{m_0}$

$z$  : Facteur de correction de concentration  $C_s$  estimée.

$\alpha$  : Taux d'adsorption initiale (constante du modèle d'Elkovich) (mg/g.min).

$\alpha'$  : Efficacité de l'excitation atomique [cm].

$\alpha c$  : Constante de variation logarithmique de l'enthalpie dans l'isotherme de Freundlich

$\tau$  : Temps de contact réduit  $\tau = \int_{Y_0}^Y \frac{dY}{X(1-Y) - RY(1-X)}$

$\beta$  : Constante du modèle d'Elkovich (g/mg)

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution [ $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ].

$\varepsilon_{\lambda, i}$  : Coefficient d'extinction molaire de l'espèce 'i' absorbante en solution [ $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ].

---

---

$\varepsilon'$  : Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac [adimensionnel].

$\rho$  : Masse volumique du mélange acide/eau [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

$\rho_p$  : Masse volumique de la particule [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

$\rho_b$  : Masse volumique apparente de la couche en vrac [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

$\rho_c$  : Masse volumique vraie [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

$\rho_{\text{solution}}$  : Masse volumique de la solution [ $\text{g}/\text{l}$ ].

$\rho_{\text{eau}}$  : Masse volumique de l'eau [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

$\sigma$  : Surface spécifique des pores [ $\text{m}^2$ ].

$\sigma_i$  : L'écart type de l'humidité expérimentale contenu.

$\nu$  et  $\lambda$  : Fréquence [ $\text{Hz}$  ou  $\text{s}^{-1}$ ] et la longueur d'onde de la radiation absorbée [ $\text{nm}$ ].

$\lambda_{\text{max}}$  : Longueur d'onde maximale de la radiation absorbée [ $\text{nm}$ ].

$\lambda'$  : Critère de stabilité du schéma explicite.

$\varphi$  : Porosité d'un adsorbant.

$\eta$  : Coefficient de viscosité du milieu [ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ].

$\delta$  : Epaisseur de la couche limite [ $\text{cm}$ ].

$\mu$  : Viscosité dynamique [ $\text{cpo}$ ].

$\mu_w$  : Viscosité dynamique de l'eau à  $25^\circ\text{C}$  [ $\text{cpo}$ ].

$\mu_m$  : Molalité de l'acide phosphorique [ $\text{mol}/\text{kg}$ ].

$\theta$  : Température adimensionnelle,  $\theta = \frac{T(t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty}$

$\theta_r$  : Le taux de recouvrement de la surface du solide.

$\Delta E$  : Energie d'excitation [ $\text{J}/\text{s}$ ].

$\Delta H$  : Enthalpie apparente de l'adsorption [ $\text{J}/\text{mole}$ ].

---

---

$\Delta H_{ads}$ : L'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide

$\Delta H_{ads0}$ : L'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand  $\theta_r$  tend vers zéro.

$\Delta S$  : Entropie apparente d'adsorption [J/mole.k].

$\Delta G$  : Energie de Gibbs libre apparente [J/mole].

$\Delta m$  : Quantité de matière diffusée [g].

$\Delta C$  : Différence de concentration entre les deux plans [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ].

$\Delta t$  : Différence de temps [s].

$\Delta C/\Delta X$  : Gradient de concentration.

$\Delta m / \Delta t$  : Débit de diffusion [g/s].

$\Delta m / (S \Delta t)$  : Flux de substance [ $\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ].

$\Delta r$  : Différence de rayon [cm].

### ➤ **CONSTANTES DES ISOTHERMES**

a, b : Constantes du model d'isotherme de Langmuir. a [mg/g], b [l/mg]

$K_t, n$  : Constantes du model d'isotherme de Freundlich.  $K_t$  [(mg/g)(l/mg)<sup>n</sup>]

**$X_m, B_0$  : Constantes du model d'isotherme de Dubinin-Radushkevich.  $X_m$  [mg/g]**

**$A', b'$  : Constantes du model d'isotherme de Temkin.  $b'$  [(mol/J)(g/mg)]**

**$q_m, K_b$  : Constantes du model d'isotherme de BET.  $q_m$  [mg/g ]**

### **PRODUITS**

DBP : Di-n-butyl phtalate. MO : Matière organique.

CAI : Charbon Actif industriel. CNO : Charbon issu des noyaux d'olive.

## Introduction générale

L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est essentiellement obtenu à partir de la roche de phosphate par attaque avec de l'acide sulfurique, ou par calcination de la vapeur de phosphore, suivie d'un traitement de l'oxyde résultant avec la vapeur par plusieurs procédés. Il est utilisé comme agent acidifiant et aromatisant; comme agent séquestrant, complexant pour métaux et stabilisant dans la transformation des aliments; comme agent liant dans les matériaux réfractaires [1].

Cependant l'attaque sulfurique des phosphates naturels fait passer dans les différentes solutions d'acide phosphorique produites, des impuretés, notamment des cations de métaux lourds tels que  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ , etc., de l'uranium ainsi que de la matière organique tel que le di-n-butyl phtalate (DBP) [2]. Ces derniers constituent une famille d'agents chimiques industriels très utilisés comme plastifiants. Leur élimination est nécessaire particulièrement pour la production d'engrais et aussi la récupération de l'uranium sachant que l'acide phosphorique en contient 60 à 100 mg/l, et donc peut être considéré comme une source non négligeable d'uranium. Cependant la présence de DBP peut constituer une grande difficulté pour la production de l'uranium par extraction liquide-liquide du fait de la formation de mousses et d'émulsions [3, 4].

Plusieurs techniques existent pour la purification de l'acide phosphorique, mais les plus fréquentes sont surtout l'extraction liquide-liquide et l'adsorption qui est l'objet du présent travail. En effet l'utilisation de l'adsorption pour l'élimination de micro-polluants est de plus en plus fréquente, et la littérature est abondante sur la mise en œuvre, les paramètres de fonctionnement ou les mécanismes d'interactions soluté-matériaux. Cependant la performance de cette opération dépend en grande partie du choix de l'adsorbant le plus adéquat pour un soluté donné. Aussi la présence, dans les solutions à traiter, d'une matrice organique et minérale naturelle complexe entraîne inévitablement des compétitions entre espèces, engendrant des phénomènes assez complexes qui sont encore peu maîtrisés. En fait chaque solution contaminée constitue un cas particulier et il est essentiel de connaître, dans des conditions réelles de

fonctionnement, la capacité d'adsorption de l'adsorbant pouvant être atteinte, vis-à-vis des polluants, ainsi que sa durée de vie.

Les essais expérimentaux sont longs et assez coûteux, et considèrent souvent des concentrations de micro-polluants, largement supérieures à celle trouvées dans solutions réelles, d'où des concentrations à la sortie du procédé de traitement assez éloignées de celles prédites. Ceci a stimulé un grand nombre de travaux de recherche pour l'élaboration de modèles de simulation des procédés d'adsorption, en réacteur statique et dynamique. Cependant l'utilisation de ces modèles nécessite la connaissance des facteurs qui déterminent les conditions de rétention des micro-polluants [5] tels que:

- Les paramètres d'équilibre, déterminés à partir d'isothermes d'adsorption, qui définissent les capacités d'adsorption des supports.
- Les cinétiques d'adsorption qui permettent l'obtention des temps de percée, instant à partir duquel le filtre n'assure plus une qualité de solution suffisante.
- La compétition entre les adsorbats.

Par conséquent l'objectif de la présente étude s'inscrit dans cette perspective, celle de l'élimination de polluants organiques tels que les métaux lourds et inorganiques présents dans l'acide phosphorique et qui ne peuvent pas être traités par les méthodes classiques conventionnelles. L'adsorption est choisie comme technique de purification de l'acide d'où l'opportunité de tester et valoriser certains matériaux solides tels que la bentonite, les noyaux d'olive, le charbon actif, etc., point de vue capacité d'adsorption en milieu non pas aqueux mais acide.

Le manuscrit sanctionnant a été structuré de telle sorte qu'après cette introduction générale qui donne une idée sur la nature du problème à étudier ainsi que sur les objectifs à atteindre, en insistant au préalable sur la pollution de l'acide phosphorique par les cations et les matières organiques, et l'importance de leur élimination, le premier chapitre a été consacré à une étude générale sur l'acide phosphorique, sa fabrication et l'étude de la source de sa pollution. Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique sur les travaux publiés qui s'intéressent à la purification d'acide phosphorique. Le troisième chapitre concerne la théorie de l'adsorption. Dans le quatrième chapitre sont présentées les méthodes d'analyse utilisées. Le cinquième chapitre présente les techniques de caractérisations des adsorbants. Le sixième chapitre a été

consacré pour la représentation des résultats obtenus expérimentalement concernant l'adsorption indépendante puis compétitive, ainsi que leur discussion. Le septième chapitre présente une simulation numérique sur le procédé d'adsorption des métaux lourds présents dans l'acide phosphorique dans un réacteur batch. Finalement une conclusion générale récapitule tous les résultats importants auxquels cette étude a abouti tout en précisant les perspectives de ce travail.

## Chapitre I

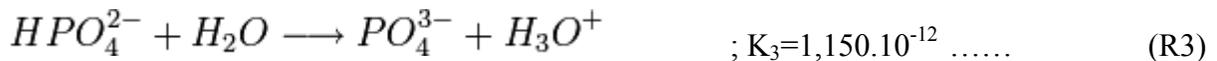
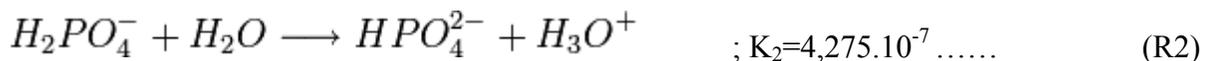
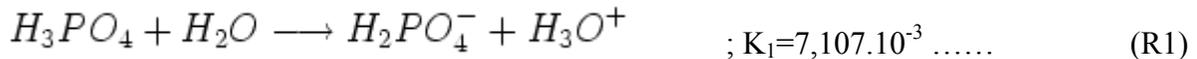
### Généralités sur l'acide phosphorique

#### 1.1 Introduction

Ce chapitre présente des généralités sur l'acide phosphorique, se basant surtout sur une analyse de ses propriétés physico-chimiques, ses procédés de fabrication thermique et humide ainsi que les impuretés qu'il peut renfermer et qui sont issues de différentes roches de minerais de phosphates.

#### 1.2 Généralités sur l'acide phosphorique

L'acide orthophosphorique (O-phosphorique), ou simplement acide phosphorique est un oxacide à base de phosphore de formule  $H_3PO_4$ . Il constitue une source de composés industriellement importants. À température ambiante, il est à l'état solide cristallin de densité 1.83, qui fond à 42.35 °C. Il est ordinairement stocké et commercialisé sous forme de solution [6]. Il constitue la matière première de base pour la production de phosphates (ou sels phosphatés) [7]. C'est aussi un triacide et donc capable de céder trois protons  $H^+$  pour former des bases tels que le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, et l'orthophosphate selon les réactions de dissociation suivantes [6]:



Les  $K$ 's sont les constantes d'équilibres des réactions de dissociation données à 25°C

#### 1.3 Propriétés

L'acide phosphorique est un liquide limpide, incolore, inodore, visqueux et sirupeux (solutions aqueuses à 75 % - 85 %). Il n'est pas combustible à haute température, mais il peut se décomposer et former des oxydes de phosphore qui sont toxiques. Certaines réactions chimiques peuvent libérer des gaz dangereux. Le contact avec des métaux libère de

l'hydrogène, un gaz inflammable. L'acide phosphorique est corrosif pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. Il peut conduire à la cécité et laisser des cicatrices permanentes [6].

### 1.3.1 Propriétés physico-chimiques

L'acide phosphorique est utilisé industriellement en solutions aqueuses de concentrations variables (entre 35 et 85 % en masse de  $P_2O_5$ ), plus ou moins chargées en impuretés suivant l'origine des matières premières utilisées et le procédé de fabrication. C'est un triacide dont seule la première acidité est forte [8]. Les différentes propriétés de l'acide phosphorique sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.1 : Propriétés de  $H_3PO_4$  [9].**

<b>Acide phosphorique pur (solide)</b>	
Masse molaire	98 g/mol
Point d'ébullition	260 °C
Point de fusion	42.4 °C
Densité de vapeur	3.4
Densité relative	1.864 à 25 °C
Pression/ Tension de vapeur	4 Pa à 20 °C ; 16 Pa à 40 °C 177 Pa à 80 °C ; 487 Pa à 100 °C
<b>Acide phosphorique à 75 %</b>	
<b>Point d'ébullition</b>	133 °C
<b>Point de fusion</b>	-17.5 °C
<b>Densité relatif</b>	1.57 à 25 °C
<b>Densité de vapeur</b>	3.4
<b>Solubilité eau de mer</b>	100 %
<b>pH</b>	< 1
<b>pKa</b>	pKa <sub>1</sub> = 2.15 ; pKa <sub>2</sub> = 7.09 ; pKa <sub>3</sub> = 12.32
<b>Pression/ Tension de vapeur à 20 °C</b>	267 Pa
<b>Viscosité à 20 °C</b>	24 cp

### **1.3.2 Risque d'incendie et d'explosion**

L'acide phosphorique est non inflammable et non explosible. Par contre, son action sur les métaux s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui est, lui, très inflammable et donne avec l'oxygène de l'air un mélange explosif entre 4 et 75 % en volume dans l'air. Il peut également donner des mélanges inflammables pouvant causer des explosions avec les nitrates, les chlorates et le carbure de calcium [8]. L'ingestion d'un taux élevé d'acide phosphorique pourrait entraver le fonctionnement des reins et favoriser les calculs rénaux. A titre d'exemple, dans certains travaux il a été confirmé qu'à partir de deux verres quotidiennement, de coca, même "light", le risque d'une insuffisance rénale est multiplié par deux, contrairement à d'autres sodas où aucune association n'a été trouvée [6].

### **1.3.3 Corrosion**

L'acide phosphorique est corrosif vis-à-vis des métaux ferreux, du zinc, de l'aluminium. L'acier inoxydable, le cuivre, le bronze, le laiton résistent bien à l'acide pur, mais à un degré moindre par rapport à l'acide industriel, contrairement au plomb, au carbone, graphite, certains élastomères et à l'ébonite, qui sont beaucoup mieux résistants à température limite de 100 à 110°C [8].

### **1.3.4 Stockage et manipulation**

Le stockage des solutions industrielles d'acide phosphorique se fait dans des bacs en acier revêtus intérieurement d'élastomères (qui ont remplacé le plomb). Pour le transport, en petites quantités et à froid, il est possible d'utiliser des réservoirs en acier inoxydable [8].

## **1.4 Utilisation**

L'acide phosphorique sous forme de solution aqueuse est utilisé dans différents procédés tels que: - La fabrication d'engrais superphosphates (la matière première peut alors être sous forme d'acide superphosphorique); et la synthèse d'ignifugeants pour textiles ;

- La synthèse de détergents et de diverses formes de phosphates; - Le décapage et le traitement antirouille de surfaces de métal; - Le nettoyage des surfaces métalliques et autres surfaces dures telles que les tuiles et la porcelaine; le nettoyage des équipements de production de l'industrie alimentaire;

- Les liants pour les matériaux réfractaires et céramiques;

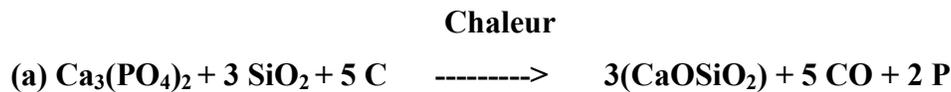
- Les produits de nettoyage tels que les détartrants pour cuvettes et urinoirs et les produits à polir le métal; et le traitement des eaux usées; - L'industrie alimentaire, comme agent acidifiant, notamment dans le cola [10].

### 1.5 Technologie de fabrication de l'acide phosphorique

Principalement, la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate minéral se fait selon l'un des deux procédés suivants:

#### 1.5.1 Procédé par voie thermique

Le phosphore préparé au four électrique (Réaction a) est oxydé pour obtenir l'anhydride du phosphate (Réaction b) qui est ensuite hydraté (Réaction c) en acide phosphorique.



(La température varie entre 1450°C et 1500°C dans la masse et 250°C et 400°C au dessus de la charge).



Ce procédé présente l'avantage de fournir un acide pur. Mais, il est coûteux car c'est un grand consommateur d'énergie [7].

#### 1.5.2 Procédé par voie humide

Dans le processus humide, l'acide phosphorique est libéré par la réaction d'une matière première de phosphate de calcium avec de l'acide fort, habituellement sulfurique suivant la réaction suivante [7]:



La deuxième approche de fabrication d'acide phosphorique est par oxydation de phosphore élémentaire par l'air et par hydratation de pentoxyde de phosphore suivant la réaction suivante [7]:



L'acide phosphorique obtenu par le processus humide est de moindre coût, comparativement à celui obtenu par voie thermique dont la caractéristique principale est sa pureté. Cependant l'acide de processus humide contient une variété d'impuretés extraites à partir du phosphate ou du  $\text{P}_2\text{O}_5$ , à des concentrations élevées. Par conséquent, il convient essentiellement à la production d'engrais pour le secteur agricole [7]. Industriellement, pour obtenir de l'acide phosphorique, la roche phosphate de calcium est traitée par l'acide sulfurique, puis le liquide résultant est filtré afin de retirer le sulfate de calcium dihydraté appelé " phosphogypse ". Il peut aussi être préparé par calcination de la vapeur de phosphore, suivi d'un traitement de l'oxyde résultant avec de la vapeur [7]. Le processus est basé sur la réaction suivante :



**Pour plus de détails une description des différents procédés de fabrication de l'acide phosphorique est insérée en annexe 1.**

### 1.6 La composition de l'acide phosphorique

Le tableau (1.2) donne à titre d'exemple, les teneurs moyennes des différentes impuretés contenues dans un acide phosphorique de voie humide [7].

**Tableau 1.2 : Impuretés de l'acide phosphorique ( $\geq 30 \%$   $\text{P}_2\text{O}_5$ ) [7]**

Impuretés	Teneurs	
	g/l	M
Ag	0,02	$1,9 \cdot 10^{-4}$
Al	2 – 25	$7,4 \cdot 10^{-2} - 9,3 \cdot 10^{-1}$
As	0,02 – 1,16	$2,7 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-2}$
Ca	0,1 – 5	$2,5 \cdot 10^{-3} - 1,3 \cdot 10^{-1}$
Cd	0,001 – 0,075	$8,9 \cdot 10^{-6} - 6,7 \cdot 10^{-4}$
Co	0,001 – 0,003	$1,7 \cdot 10^{-5} - 5,1 \cdot 10^{-5}$
Cr	0,01 – 1,4	$1,9 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-2}$
Cu	0,006 – 0,9	$1,6 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-2}$
F	10 – 25	$5,3 \cdot 10^{-1} - 1,3$
K	0,1 – 0,4	$2,6 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$

Mg	2 – 6	$8,2.10^{-2} – 2,5.10^{-1}$
Mn	0,01 – 1,5	$1,8.10^{-4} – 2,7.10^{-2}$
Mo	0,01 – 0,08	$10^{-4} – 3.10^{-3}$
Na	0,01 – 5	$4,3.10^{-4} – 2,2.10^{-1}$
Ni	0,02 – 0,1	$3,4.10^{-4} – 1,7.10^{-3}$
S (SO <sub>4</sub> )	20 – 60	$2,1.10^{-1} – 6,3.10^{-1}$
Se	0,001 – 0,006	$1,3.10^{-5} – 7,6.10^{-5}$
Si	2 – 4	$7,1.10^{-2} – 1,4.10^{-1}$
Ti	0,1 – 5	$2,1.10^{-3} – 10^{-1}$
U	0,05 – 2	$2,1.10^{-4} – 8,4.10^{-3}$
V	0,1 – 0,3	$2.10^{-3} – 5,9.10^{-3}$
Zn	0,01 – 5	$1,5.10^{-4} – 7,6.10^{-2}$
Terres rares	0,5	--
Matières en suspension	1 – 2 % 0 – 3 g/l	-- --
Matières organiques		

La composition de l'acide phosphorique issu des différentes roches du minerai de phosphate concernant les éléments étudiés dans ce travail, est regroupée dans le tableau suivant :

**Tableau 1.3 : La composition de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> issu de différentes roches du minerai de phosphate (Acide 28% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)**

Eléments étudiés	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Zn (mg/l)	DBP (mg/l)
<b>Roche d'Algérie [10,44]</b>	6-26	3.58-11	10-87	370 [23]
<b>Roche de Tunisie [11]</b>	1	25	123	50
<b>Roche de Maroc [9]</b>	35	9	183	50

### 1.7 Toxicité des métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique 39

La toxicité des principaux métaux (Pb, Hg, Cd, As, Al, Li, Co, Cr, Cu, Ni, Se, V et Zn) est décrite en insistant sur leur action et long terme, la plupart d'entre eux étant des poisons cumulatifs [12]. La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller, selon les milieux considérés :

émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. [13] :

### **1.7.1 Le Cuivre**

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivité thermique et électrique élevées, résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est utilisé comme conducteur dans les fils électriques, pièces de monnaie, alliages (bronze) [14]. La VME (valeur moyenne d'exposition) du cuivre est 0,2 (fumées) ou 1 mg.m<sup>-3</sup> (poussières) ; la VLE (valeur limite d'exposition) des poussières est de 2 mg.m<sup>-3</sup>. Les teneurs normales du cuivre sont ≤ 1mg.l<sup>-1</sup> pour le sang et ≤ 40 mg.l<sup>-1</sup> pour l'urine. Le traitement de l'intoxication aigue peut faire appel aux chélateurs (D-pénicillamine, calcitétracématedisodique, dimercaprol) [15].

### **1.7.2 Le Cadmium**

Le cadmium est un métal argenté se ternit à l'air ; soluble dans l'acide mais pas en milieu alcalin. Utilisé dans les batteries rechargeables, les alliages, les pigments [16]. Il est peut causer le cancer, très toxique par inhalation, risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion, très toxique pour les organismes aquatiques, risque possible d'altération de la fertilité, risque possible pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant, possibilité d'effets irréversibles [17].

### **1.7.3 Le Zinc**

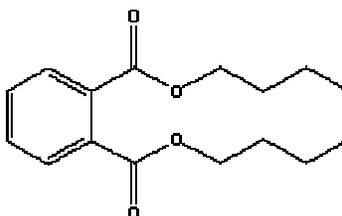
Le zinc est un métal blanc-bleuâtre, fragile lorsqu'il est coulé, se ternit à l'air, réagit avec les acides et les alcalis. Utilisé pour galvaniser le fer, dans les alliages par exemple le laiton, dans les batteries, sous forme ZnO dans le caoutchouc, et comme stabilisant dans les polymères [14]. Il présente certain risques industriels (brûleurs avec le chlorure, phénomène irritatifs par inhalation de vapeurs et fumées, hyperthermie par inhalation de fumées d'oxyde, dermatites de contact en cas d'exposition répétée aux sels irritants et caustiques). Il peut s'accumuler dans les chaînes alimentaires, mais il ne serait pas cancérigène. Les VME sont respectivement : 1 (fumées de chlorure de zinc), 5 (fumées d'oxyde de zinc), et 10 mg.m<sup>-3</sup> (poussières d'oxyde de zinc et stéarate de zinc). Les teneurs normales en zinc du sang et l'urine sont respectivement : ≤ 0,9-1,5 mg .l<sup>-1</sup> et ≤ 0,5 mg par g de créatinine. Le traitement de l'intoxication est avant tout symptomatique [15]. A titre indicatif, certaines propriétés des trois éléments décrits ci dessus sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.4 : Propriétés des éléments chimiques Cu, Cd, Zn [14]**

Métaux	Cu	Cd	Zn
Masse atomique	63.546	112.411	65.39
Point de fusion [K]	1356.6	594.1	692.73
Point d'ébullition	2840	1038	1180
$\Delta H_{\text{fusion}}$ [KJ/mol]	13	6.11	6.67
$\Delta H_{\text{vap}}$ [KJ/mol]	304.6	99.87	115.3
Densité [Kg/m <sup>3</sup> ] à	8960	8650	7133

#### 1.7.4 Matière organique «DBP»

L'attaque sulfurique des phosphates naturels fait passer en solution les impuretés dans les différentes solutions d'acide phosphorique produites, notamment le dibutyl phtalate (DBP) pour une concentration initiale de 50 à 400 mg/l [2]. Le Di-n-butyl phtalate de formule chimique  $C_6H_4 [COO (CH_2)_3 CH_3]_2$  s'agit d'un liquide huileux inodore et incolore qui est de couleur jaune pâle. Il est peu soluble dans l'eau et ne s'évapore pas facilement. Il est utilisé pour fabriquer des plastiques, peintures, colles, insecticides, laque, vernis à ongles, et le carburant pour fusées. C'est un produit chimique qui est ajouté aux produits ménagers [2].



**Figure (1.1) Formule moléculaire de Phtalate de Dibutyl (DBP) :  $C_{16}H_{22}O_4$  [2].**

#### 1.7.4a Propriétés du DBP

Quelques propriétés du DBP sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.5 : Propriétés de la matière organique DBP [18]**

Formule moléculaire brute	DBP
$C_{16}H_{22}O_4$	
Masse molaire (g/mol)	278.34
Point de fusion (°C)	-35

<b>Point d'ébullition (°C)</b>	340
<b>Densité (D<sub>4</sub><sup>20</sup>)</b>	1.047

Le DBP est un liquide huileux soluble dans la graisse et dans une certaine mesure dans l'eau.

Il est utilisé pour fabriquer des films plastiques, revêtements de sol, toitures, revêtements muraux, des tuyaux souples, tubes, câbles, semelles de chaussure, des protections de bas de caisse pour les voitures et des mastics. Y compris des adhésifs, peintures, encres d'imprimantes, lubrifiants, vernis à ongles et parfums, de même que dans des bombes aérosols, où il assure la suspension des corps solides, et la prévention de la formation de mousse [19].

#### **1.7.4b Le di-n-butyl phtalate dans l'environnement**

Il est communément présent dans l'environnement, et la plupart des gens sont exposés à de faibles niveaux dans l'air, l'eau, et les aliments [19].

Les fiches techniques de l'acide phosphorique et des éléments de cuivre, cadmium, zinc et DBP sont insérées en annexe 2.

### **1.8 Conclusion**

La connaissance des propriétés de l'acide phosphorique est très importante, ainsi que les procédés de sa fabrication qui sont source de sa contamination par les métaux lourds et la matière organique.

## Chapitre II

### Etude bibliographique

#### 2.1 Introduction

La purification de l'acide phosphorique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche de par son importance pour un bon nombre d'applications et secteurs industriels. Le procédé de purification consiste en l'élimination des impuretés qui doivent leur présence au minerai qu'est la roche de phosphate et sont surtout de nature métalliques mais aussi organiques. Différentes techniques de purification sont présentées dans la littérature, mais la grande majorité des travaux s'intéressent surtout à l'extraction liquide-liquide et l'adsorption qui est l'objet de cette présente étude.

En effet cette opération fait toujours l'objet de travaux de recherche et où le souci principal est de développer de nouveaux adsorbants qui doivent assez performants et aussi pas très coûteux. Ce chapitre présente donc une présentation de différents travaux concernant la purification de l'acide phosphorique et rapportés dans la littérature.

#### 2.2 Différents travaux concernant la purification de l'acide phosphorique

Une recherche bibliographique concernant le thème de cette présente étude a permis de relever un bon nombre de travaux de nature expérimentale et de modélisation dont les plus importants sont décrits comme suit.

##### 2.2.1 Travaux expérimentaux

Concernant la purification de l'acide phosphorique, un important travail présenté par

- R. Boussen [1] a étudié la valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et extraction de l'uranium ; et a proposé un procédé de précipitation simple, unitaire qui n'exige aucun traitement préalable de l'acide. Il permet d'atteindre une épuration très efficace (97%), une grande sélectivité pour le cadmium, une consommation modérée du réactif, et une durée d'agitation d'une demi-heure.
- A. Silem et al [2] a été rapporté dans la littérature et où le but est d'identifier les substances organiques contenues dans un acide phosphorique industriel et de développer une méthode rapide et fiable pour les quantifier. Cette méthode pourra être utilisée comme support analytique pour les études à l'équilibre, cinétique et de

transfert de matière. Les résultats obtenus ont montré que les matières organiques bien que présentes dans des proportions assez faibles, étaient principalement constituées de di-n-butylphthalate, les acides gras et l'acide oléique qui est utilisé comme agent anti moussant.

- A. Mellah et al [3] ont prouvé que les matières organiques solubles contenues dans l'acide phosphorique industriel gênent considérablement la récupération de l'uranium en formant des mousses et des émulsions stables lors de son extraction par solvant. L'élimination de ces matières organiques permettra à la fois de récupérer l'uranium et de produire des engrais décontaminés.
- A. Silem et al [20] ont utilisé la méthode d'adsorption de DBP sur le charbon actif comme adsorbant en étudiant surtout l'effet du temps de contact sur cette rétention.
- Le même adsorbant est utilisé dans l'étude expérimentale présentée par A. Hanna, A.F. Ali [21] pour l'élimination des matières organiques. Les résultats ont montré qu'avec un pourcentage de rapport massique charbon/acide de 1% l'acide phosphorique devient libre des matières organiques et sa couleur se transforme du marron noir au vert clair, de par la présence des ions  $Fe^{2+}$ .
- Pour l'élimination des matières organiques présentes dans l'acide phosphorique A. Boualia et al [22] ont utilisé la méthode d'adsorption sur la bentonite comme support pour l'étude cinétique.
- Mellah et al [23] ont utilisé trois aides filtrants : le kieselguhr, la célite et la terre décolorante; le résultat obtenu après filtration sur le kieselguhr répond aux spécifications d'un acide phosphorique technique, produit par Rhône-Poulenc (France) pris comme référence.
- H. Belfadhel et al [24] ont utilisé l'acide phosphorique industriel à 42.45 %  $P_2O_5$ , contenant de la matière organique (MO) à une teneur comprise entre 220 et 300 mg/l. Un traitement par de l'ozone et du charbon actif a été réalisé où une simple ozonation a permis d'éliminer la couleur initiale brunâtre de l'acide et de réduire sa teneur en matière organique et une simple adsorption sur du charbon actif a permis de réduire les (MO) de 80% avec un taux de charbon d'au moins 25 g/kg de  $P_2O_5$ . N.S. Awwad et al [25] ont étudié expérimentalement, une nouvelle méthode d'élimination des impuretés de l'acide phosphorique Egyptien basée sur un traitement par écorce du riz, tout en examinant les effets de plusieurs paramètres tels que la température, la masse du support, le temps de contact, sur la capacité d'adsorption.

Les résultats ont montré que ce support peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination des ions  $Fe^{3+}$ , et aussi être régénéré et recyclé.

- Les résultats obtenus par M. Cox et al [26] lors de l'utilisation de la montmorillonite comme support pour l'élimination des cations organiques par extraction ont montré un rendement très important de purification; les effets des concentrations initiales des impuretés, et des concentrations de l'acide phosphorique sur la rétention de ces impuretés ont aussi été présentés.
- La méthode d'adsorption sur le gel de silice est utilisée par T. Williams [28] qui a présenté une étude expérimentale des effets de plusieurs paramètres sur le rendement d'élimination de certains métaux présents dans l'acide phosphorique.
- J.C.Smith [54] a présenté une méthode pour le prétraitement d'acide phosphorique de l'uranium et en même temps pour la récupération de cet important élément pour éviter la formation d'une mousse de matières solides en suspension lors de l'extraction par solvant. Avant l'extraction, l'acide est en contact avec un hydrocarbure liquide comme le kérosène.
- G. Boucl et al [29] ont décrit une méthode originale pour l'élimination du magnésium, l'aluminium et le fluor du  $H_3PO_4$  par précipitation. La même méthode a été utilisée par H. Sasaki et al [30] et D. Toye et al [31] pour l'élimination des métaux lourds en vue de la purification de  $H_3PO_4$ .
- Un travail réalisé par A.Kennedy et A.George [33] a été basé sur l'étude du comportement de cinq silicates métalliques dans des conditions simulées du processus de production d'acide de voie humide afin de déterminer l'influence de la température de réaction et de l'ajout de différents solvants sur les taux de dissolutions. Les résultats obtenus ont montré que la concentration du fluor pendant l'attaque d'acide a une influence dominante sur les taux de dissolutions.

La méthode d'extraction liquide - liquide a été utilisée par C.S.B. Nair et al [34] et I. Moldovan [35]; A. Ayadi [11], M.BERGRET [36], J. Wante [37] et S.J. Allen [38] en utilisant des solvants différents. Une étude présentée par A. Silem et al [39] s'est intéressée à la récupération de l'uranium présent dans l'acide phosphorique par un pourcentage 100 mg/Kg, en utilisant l'extraction par différents solvants. Les résultats obtenus ont montré que le traitement par le kérosène réduit le pourcentage de présence de l'uranium à 30 %.

- J. Trichet [40] a étudié la séparation des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de voie. Cette étude a permis de mesurer la part des trois grands types de matières organiques fondamentales dont la somme constitue le stock organique contenu dans les phosphates industriels: composés humiques, lipides, matière organique stable ou résiduelle (à l'issue de l'extraction des deux premiers types).
- Mellah et al [41] ont utilisé la méthode d'extraction avec le kérosène comme solvant. Les résultats ont montré que le rendement d'élimination des ions est dans l'ordre Titanium > chromium > cadmium pour les concentrations de  $H_3PO_4 \geq 7M$  et le rendement d'élimination des ions de Chromium > Cadmium > Titanium pour les concentrations de  $H_3PO_4 \leq 5M$ .
- B. Serpaud et al [42] ont étudié l'adsorption des métaux lourds Cu, Cd, Zn et Pb par des sédiments d'un cours d'eau pollué par des rejets industriels, en examinant le rôle de pH, de la température, et la composition du sédiment.
- P. Menoud et al [43] ont étudié l'adsorption sur une résine chélatante permettant le traitement d'eau contenant de très faibles quantités de métaux lourds ( $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) ( $< 0,3 \text{ mol.m}^{-3}$ ). Pour cette étude ils ont utilisé la résine chelamine standard. Ces expériences mettent en évidence l'importance du conditionnement de la résine sur sa capacité à l'équilibre.
- M. Bendjaballah [44] a appliqué la méthode d'extraction liquide - liquide par solvant pour la purification de  $H_3PO_4$  produit par ASMIDAL (société algérienne) pour le ramener à un degré de pureté comparable à celui de l'industrie. L'avantage de ce travail est d'obtenir à la fois un acide phosphorique pur et d'autre part une phase aqueuse constitué d'acide phosphorique de 20% en  $P_2O_5$  qui peut être utilisé dans la fabrication de certaines formules d'engrais.
- V. Flores et al [45] ont proposé un nouveau procédé d'élimination du  $Cu^{2+}$  par adsorption sur des résines échangeuses d'ions poreuses, mises en œuvre dans un réacteur à membrane à lit mobile de particules. Ce procédé a été étudié sur le plan cinétique de particules synthétiques de Cu (II) dans de l'eau. Ce travail a considéré l'influence de la vitesse d'agitation et de la température sur la vitesse réactionnelle apparente et a permis de déterminer la zone opératoire correspondant à un régime cinétique.

- E.A. Abdelaal et al [46] ont appliqué la méthode de précipitation pour le prétraitement de l'acide phosphorique où selon les résultats obtenus, la capacité d'adsorption a été remarquable pour les ions de Mn et Cu. Pour l'élimination des matières organiques présents dans l'acide phosphorique, Silem et al [3] ont aussi utilisé la méthode d'adsorption sur charbon actif comme support.
- El Assk et al [47] ont étudié la combinaison des isothermes de sorption (Mono-métal et compétitive) et des extractions séquentielles et qui a permis l'évaluation de la capacité de sorption et la détermination de la distribution du Cd, Cu, Pb, et Zn dans les différentes phases géochimiques d'un sol irrigué par des eaux polluées. A. Hannachi et al [53] ont présenté une étude de purification de l'acide phosphorique par extraction liquide liquide en utilisant deux solvants le tri-butyl phosphate (TBP) et le methyl isobutyl ketone (MIBK), les résultats montrent que le TBP a donnée des meilleurs résultats.
- W. Mecibah et al [54] ont présenté une étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la purification et concentration de l'acide phosphorique a fin de déterminer les conditions optimales de l'élimination du plomb par électrodialyse. Ils ont trouvés que l'augmentation de la densité de courant et du débit de circulation de la solution à traiter favorise le transfert des ions  $Pb^{2+}$  dans le compartiment receveur par conséquent l'efficacité d'épuration de l'acide.

### 2.2.2 Travaux de modélisation

Pour ce type de travaux, la recherche bibliographique n'a pas abouti à des travaux concernant la modélisation du procédé d'adsorption en vue de la purification de l'acide phosphorique, mis à part une étude réalisée par M. Feki et al [32], concernant l'optimisation d'une méthode originale de purification de l'acide phosphorique des ions de  $Al^{3+}$ ,  $NH_4^+$  et  $F^-$  par la technique des plans composites centrés orthogonaux. La majorité des travaux concernent surtout l'utilisation de l'extraction liquide-liquide pour l'élimination surtout des cations métalliques issus de la roche de phosphate lors de l'attaque par l'acide sulfurique. A titre d'exemple, peut être cité le travail réalisé par Bendada et al [27] où ils ont présenté une étude basée sur le développement et l'application d'un modèle concernant la purification de l'acide phosphorique par extraction liquide-liquide. Le modèle a été basé sur un couplage équilibre de phase-équilibre chimique, en démarrant des principes fondamentaux de la thermodynamique des équilibres de phase, de transfert de matière et des équilibres chimiques.

Les résultats obtenus ont montré que cette l'utilisation de cette technique dans ce procédé assez complexe, peut être raisonnablement modélisée.

Concernant l'adsorption la grande partie des travaux concerne la modélisation dans un milieu aqueux. A titre d'illustration Weber et al [48] ont insisté sur l'efficacité de traitement par adsorption qui dépend des équilibres et des cinétiques d'adsorption, de l'hydrodynamique du réacteur et de la compétition entre métaux contenues dans l'eau destinée à l'industrie. Dans ce cadre, l'objectif de leur recherche est double: élaborer un protocole d'acquisition des paramètres d'équilibre et de cinétique d'adsorption compétitive et concevoir un logiciel de simulation de l'adsorption sur réacteur batch.

D'autres travaux s'appuient sur l'approche théorique du modèle de la diffusion de surface homogène (HSDM) qui prend en compte le coefficient de transfert de masse externe ( $K_f$ ) et le coefficient de diffusion superficielle ( $D_s$ ) pour modéliser la cinétique d'adsorption. Il a été développé et analysé par Mathews et al [49], et Crittenden et al [50] pour décrire les procédés d'adsorption, où les formules mathématiques nécessitent l'introduction des paramètres de cinétique.

D. Roy et al [51] ont appliqué la méthode orthogonale collocation pour résoudre les équations aux dérivées partielles qui traduisent le phénomène de diffusion en régime transitoire en appliquant ensuite la transformation de Laplace. Leurs résultats ont été comparés avec ceux obtenus par Traegner et al [52].

Dans l'étude réalisée par D.Wolbert [5], une description des procédés d'adsorption ainsi que les formules mathématiques de calcul des paramètres de cinétique pour les trois métaux (Cu, Cd et Zn), ont été rapportées.

### **2.3 Récapitulation des travaux extraits de la littérature concernant purification de l'acide phosphorique.**

Lors de la recherche bibliographique concernant la purification de l'acide phosphorique par adsorption, l'étude de chaque travail examiné qu'il soit expérimental ou de modélisation, a permis d'identifier son objectif et par une récapitulation est présentée dans le tableau suivant:

**Tableau 2.1 : Récapitulatif de l'étude bibliographique de purification de l'acide phosphorique.**

<b>Référence</b>	<b>But de l'étude</b>
<b>I- Etudes expérimentales de la purification de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> des matières organiques</b>	
[2] 1991	Identifier les substances organiques contenues dans le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .
[3] 1991	La récupération de l'uranium après l'élimination des matières organiques solubles contenues dans le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .
[20], [21] 1992	Adsorption de DBP sur le charbon actif (effet du temps de contact).
[22] 1993	L'élimination des DBP sur la bentonite.
[23] 1994	Utilisation de trois aides filtrants : le Kieselguhr, la célite et la terre décolorante; pour purifier le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .
[24] 1995	Traitement de la matière organique par de l'ozone et le charbon actif.
[25] 2000	Purification de l'acide phosphorique Egyptien sur les riz (effets de température, la masse du support, le temps de contact).
[26] 2001	Purification du H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sur la montmorillonite pour l'élimination des matières organiques (l'effet de la concentration initiale des impuretés).
[27] 2001	L'application d'un modèle développé par l'utilisation de l'extraction liquide - liquide comme méthode de purification.
[1] 2007	L'étudié la valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et extraction de l'uranium.
<b>II- Etudes expérimentales de la purification de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> des métaux lourds</b>	
[28] 1973	L'adsorption sur le gel de silice (effets de plusieurs paramètres sur le rendement d'élimination de certains métaux présents dans le H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ).
[48] 1974	Etude des équilibres et des cinétiques d'adsorption, de l'hydrodynamique du réacteur et de la compétition entre métaux contenus dans l'acide phosphorique destiné à l'industrie.
[29] 1984 [30] 1978	Application d'une méthode originale pour l'élimination du magnésium et l'aluminium et le fluor du H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par précipitation.

[31] 1993	
[33] 1987	L'étude du comportement de cinq silicates métalliques dans des conditions simulées du processus de production $H_3PO_4$ .
[55] 1980 [34] 1988 [35] 1986 [36] 1993 [37] 1987 [38] 1989	Application de la méthode d'extraction liquide-liquide en utilisant des solvants différents pour la purification du $H_3PO_4$ .
[39] 1990	Récupération de l'uranium présent dans l'acide phosphorique par un pourcentage 100 mg/Kg, en utilisant l'extraction par différents solvants.
[40] 1992	La séparation des matières organiques contenues dans le $H_3PO_4$ et l'analyse des phosphates (Togo, Maroc, Floride) et bruts (Togo, Maroc, USA).
[41] 1995	Application de la méthode d'extraction dont le kérosène est utilisé comme solvant, pour l'élimination de : Titanium, chromium, et le cadmium.
[42] 1995	L'adsorption de (Cu, Cd, Zn et Pb) par des sédiments en étudiant le rôle de pH, de la température, et la composition du sédiment.
[43] 1996	Etude de l'adsorption sur une résine chélatante pour de très faibles concentrations de métaux lourds ( $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ) ( $< 0,3 \text{ mol.m}^{-3}$ ).
[44] 1997	Application de l'extraction liquide-liquide par solvant pour la purification du $H_3PO_4$ produit par ASMIDAL.
[45] 1998	Elimination du $Cu^{2+}$ par adsorption sur des résines échangeuses d'ions poreuses, dans un réacteur à membrane à lit mobile des particules.
[46] 1999	Application de la méthode de précipitation pour le prétraitement du $H_3PO_4$ .
[47] 2006	Etude de la combinaison des isothermes de sorption (Mono-métal et compétitive) et des extractions séquentielles pour les métaux (Cd, Cu, Pb, et Zn).
[1] 2007	Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et

	extraction de l'uranium
[53] 2007	Purification de l'acide phosphorique par extraction liquide- liquide en utilisant deux solvants le tri-butyl phosphate (TBP) et le methyl isobutyl ketone (MIBK)
[54] 2010	Elimination du plomb de l'acide phosphorique par electro dialyse
<b>III- Modélisation de la purification de l'acide phosphorique par adsorption en réacteur batch</b>	
[48] 1974 [49] 1975	Application du modèle de la diffusion de surface homogène (HSDM) pour le calcul des coefficients de transfert de masse ( $K_f$ ) et de diffusion ( $D_s$ ).
[32] 1987	Une optimisation d'une méthode originale de purification de l'acide phosphorique des ions $Al^{3+}$ , $NH_4^+$ et $F^-$ .
[50] 1978 [51] 1993 [52] 1989	Application de la méthode (orthogonale collocation) pour résoudre les équations aux dérivées partielles de diffusion en régime transitoire en appliquant ensuite la transformation de Laplace.
[5] 2000	Décrire les procédés d'adsorption, et les formules mathématiques de calcul des paramètres de cinétique pour les trois métaux (Cu, Cd et Zn).

## 2.4 Conclusion

La revue de la littérature concernant la purification de l'acide phosphorique a montré que le sujet reste encore à explorer tant sur le volet expérimental que sur celui de la modélisation. Ceci a constitué un facteur stimulant pour mener la présente étude dont l'objectif est de valoriser et tester différents matériaux point de vue capacité d'adsorption pour la purification de l'acide phosphorique, en éliminant des polluants organiques et inorganiques, tout en examinant les effets de différents paramètres (temps de contact, concentrations initiales des impuretés, rapport solide / liquide, la cinétique d'adsorption et l'étude des isothermes) ainsi que ceux de la nature des supports sur cette purification dans les deux cas d'adsorption indépendante et compétitive.

La revue bibliographique a aussi permis de constater que le nombre de travaux concernant la modélisation d'un procédé d'adsorption en milieu acide, est pratiquement insignifiant, justifiant l'attention particulière accordée à la partie de modélisation.

## Chapitre III

### Aspects fondamentaux sur l'adsorption

#### 3.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

De par l'importance de cette technique dans le présent travail, il est peut être utile de présenter dans ce chapitre les notions fondamentales sur lesquels repose le phénomène d'adsorption ainsi que l'impact de différents paramètres sur le rendement et la capacité de ce processus dans l'élimination de différents polluants de milieux neutres ou acides tels que l'acide phosphorique qui est l'objet de ce travail.

#### 3.2 Le phénomène d'adsorption

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent avoir une tendance naturelle à s'accumuler parfois sous forme d'une couche mono moléculaire (monocouche) mais parfois en couches multiples (multicouche), à la surface d'un matériau, d'où des propriétés particulières et différentes de celles au sein du fluide (gaz ou liquide). Dans le cas des solutions par exemple, au niveau de toute interface, il y a augmentation des concentrations de certaines molécules, due à l'adsorption de ces dernières [58]. Ce phénomène physico-chimique résulte des attractions électrostatiques qui s'exercent entre les diverses particules situées dans les deux phases où le solide est connu comme étant l'adsorbant et la substance qui s'adsorbe l'adsorbat [58]. Le phénomène d'adsorption est caractérisé par l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre l'adsorbat et l'adsorbant [56] où cinq types d'interfaces gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, existent selon la nature des deux phases contiguës où on peut distinguer le cas où ces dernières sont pures ou en mélanges [58].

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température ou de la baisse de pression, est connu comme étant la désorption [58].

### 3.3 Mise en évidence de l'adsorption par les solides

La figure 3.1 montre schématiquement les trois manifestations classiques de l'adsorption à la surface d'un solide [57] : Le cas 1 concerne l'adsorption d'un gaz pur (A) par un adsorbant et est caractérisé par une chute de pression du gaz dès qu'un volume donné de ce dernier est mis en contact de l'adsorbant où la concentration des molécules de (A) qui forment la phase adsorbée, est nettement plus élevée à la surface que dans la phase gazeuse.

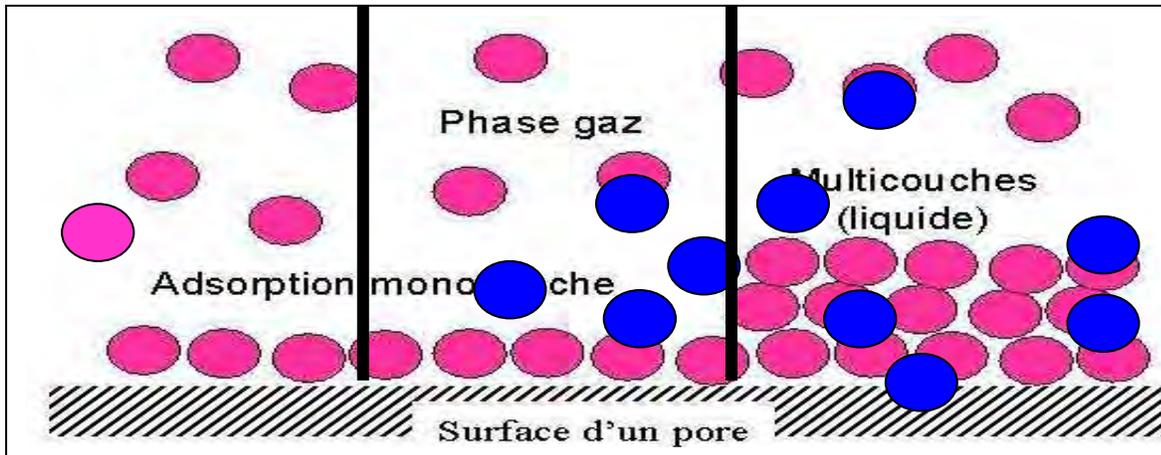


Figure (3.1) Le phénomène d'adsorption [59]

- Le cas 2 concerne l'adsorption d'un mélange gazeux binaire (A+B), caractérisé aussi comme dans le cas précédent, par une chute de pression ainsi qu'une composition de la phase adsorbée assez différente de celle du mélange gazeux. Le cas 3 concerne l'adsorption d'un mélange liquide (A+B) sur le solide adsorbant, où un composé est préférentiellement adsorbé par rapport à l'autre. Ces phénomènes d'adsorption par les solides sont dus à des forces d'interaction physiques entre les atomes ou groupement d'atomes, qui constituent la couche superficielle du solide, tout en faisant intervenir les forces de Van der Waals ainsi que les liaisons hydrogène [58]. D'une manière générale, l'adsorption consiste en un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide qui constitue l'adsorbant et qui retient des solutés au niveau de sa surface. Les étapes principales de l'adsorption sont comme montrées par le tableau suivant:

**Tableau 3.1 : Différentes étapes d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide [59].**

Etape 1	Transfert de la particule	Très rapide	
Etape 2	Déplacement du liquide lié jusqu'à être en contact de l'adsorbant	Rapide	
Etape 3	Diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration.	Lente	
Etape 4	Adsorption dans un micropore	Très rapide	

L'intensité d'une adsorption dépend de la concentration du soluté dans le liquide ainsi que de sa polarité et de la température du système. Une substance polaire soluble dans l'eau ou dans un autre solvant, s'adsorbe mal sur un adsorbant, comparativement à une substance non polaire qui peut être totalement retenue. Généralement l'adsorption est moins performante en présence de solvants polaires et chaque type d'adsorbant est caractérisé par une isotherme d'adsorption [59].

### 3.4 Phénomènes électriques aux interfaces

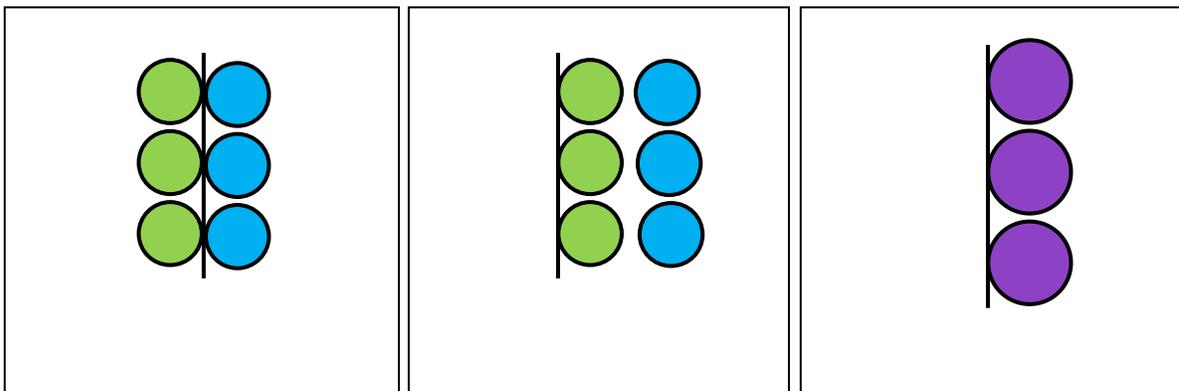
Les phénomènes de surface et d'interface sont dus aux attractions moléculaires. Les tensions superficielles proviennent d'une variation du potentiel des forces d'attraction à l'interface liquide – solide. La majorité des forces intermoléculaires (Debye, London, Van der Waals) sont de nature électrique [60]. L'étude des phénomènes électriques aux interfaces conduit à considérer les différences de potentiel entre phases et les variations de potentiel à travers des couches interfaciales.

- **La double couche électrique.**

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner d'une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs, exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique.

La double couche électrique se forme par le fait qu'aux interfaces il se produit fréquemment des séparations de charges électriques positives et négatives, selon les différentes origines suivantes:

- a) La double couche électrique peut être due au fait qu'à l'interface les charges (ions ou électrons) positives et négatives traversent l'interface dans des proportions différents (Figure 3.2a)
- b) La double couche électrique peut être due à l'adsorption spécifique d'un type d'ions présents dans l'une des phases tandis que les ions de signes opposés restent dans la phase à une certaine distance de la surface (Figure 3.2b)
- c) Enfin la double couche électrique à l'interface peut encore être le résultat de l'adsorption de molécules dipolaires s'orientant à l'interface (Figure 3.2c)



**Figure (3.2) : Schéma de doubles couches électriques [60].**

En plus de certains facteurs tels que la charge de la double couche, la nature des ions de la couche mobile, les propriétés du milieu continu, etc., la stabilité d'un adsorbant est aussi influencée par les paramètres suivants:

- Sa capacité d'échanges d'ions

- La nature des ions fixés
- Le degré de salinité de la solution traitée

Cependant un minimum de stabilité est observé au point (isoélectrique) [60].

### **3.5 Le potentiel zêta**

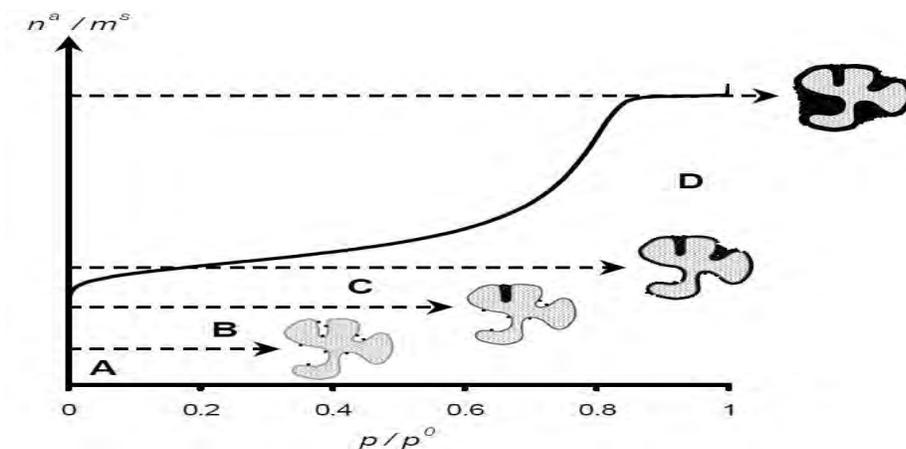
Le potentiel zêta représente la charge qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. C'est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes tels que les émulsions, en accord avec la théorie développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek en 1940 (DLVO) qui propose que la stabilité des particules en suspension dépend d'un potentiel d'interaction total. La mesure du potentiel zêta qui peut être positive (cationique) ou négative (anionique), permet donc de prévoir le comportement des émulsions et des suspensions (stabilité, crémage, coalescence...), et donc de résoudre certains problèmes de formulation. Il mesure aussi l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules, en donnant une description détaillée du mécanisme de la dispersion permettant ainsi le contrôle de la dispersion électrostatique. La mesure du potentiel zêta est un paramètre extrêmement important dans un grand nombre de secteurs, notamment, les céramiques, la pharmacie, la médecine, le traitement des minéraux et le traitement des eaux ainsi que les boissons en général [61]. A titre d'exemple d'application, le potentiel zêta trouve son utilité dans de nombreux secteurs industriels utilisateurs de grandes quantités d'eau qui se retrouvent généralement contaminées au cours du processus de production et dont un traitement est nécessaire. En effet la mesure de ce potentiel zêta peut être exploitée afin d'optimiser l'utilisation de flocculants et accélérer le processus de floculation. En d'autres termes, le potentiel zêta de l'eau ou d'un autre liquide a trait à la densité de la charge électrique des particules et des composés qui y sont dissous.

Généralement dans une solution, les particules ont des charges électriques de surface qui peuvent être négatives, positives ou neutres. Cependant lorsque les particules ont la même charge électrique, elles se repoussent mutuellement et restent donc en suspension stable. Par conséquent une variation de la densité de la charge électrique des particules a une grande influence sur le comportement des particules dans le liquide, induisant particulièrement le phénomène de coagulation. Le potentiel zêta permet aussi le contrôle non seulement des particules en suspension ou des substances chimiques dissoutes dans l'eau, mais aussi celui des molécules

d'eau les unes avec les autres. En effet une modification des liaisons hydrogène ou de la tension superficielle de l'eau, permet de comprendre le passage facile de l'eau à travers des membranes de dessalement, réduisant ainsi la quantité d'énergie requise pour le pompage [61].

### 3.6 Interprétation des isothermes d'adsorption physique

Une isotherme d'adsorption exprime une relation entre la quantité adsorbée et la pression ou la concentration dans la solution. Cette relation empirique est surtout valable pour des concentrations modérées [62]. D'une façon générale, il peut être considéré que l'adsorption s'effectue à des pressions relatives d'équilibre d'autant plus faibles que l'attraction du soluté par l'adsorbant est plus forte. Lorsque le soluté est mis en contact de l'adsorbant préalablement dégazé, l'adsorption a d'abord lieu aux pressions relatives les plus faibles (domaine **A**), sur les centres les plus actifs de la surface constitués par des défauts cristallins, des impuretés, etc.



**Figure (3.3): Interprétation des isothermes d'adsorption physique [62].**

La nature de ces centres actifs ne peut être précisée que grâce à une connaissance détaillée de la nature physico-chimique de l'adsorbant. Les molécules adsorbées sur ces sites actifs sont le plus fortement liées, avec une énergie d'adsorption dépendant de la nature du couple adsorbant/soluté, d'où des interactions mises en jeu, plutôt spécifiques. C'est aussi aux pressions relatives les plus basses que les micropores les plus étroits (ultra micropores), sont remplis, à une certaine valeur de la pression relative d'équilibre (domaine **B**). Le domaine **C** est celui de l'adsorption mono moléculaire où vers la fin, la surface du solide peut être considérée statistiquement, entièrement recouverte d'une couche de molécules adsorbées. Lorsque la pression relative d'équilibre augmente (domaine **D**), la surface du solide se recouvre d'une couche qui s'épaissit

progressivement, menant à l'adsorption multimoléculaire. À partir d'une certaine pression dans le domaine **D**, il peut être observé une augmentation plus rapide de l'adsorption, due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores [62].

### **3.7 Types d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide ou un gaz se fixent à la surface d'un solide. Les interactions solide-fluide peuvent être physiques de nature surtout électrostatique et connues comme étant celles de van der Waals, ou chimiques [58].

D'un point de vue thermodynamique, une adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes et est accompagnée d'une diminution d'enthalpie mise en évidence par un dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption) dont la valeur a permis de distinguer les deux formes connues de l'adsorption : la physisorption et la chimisorption [63], et qui sont décrites brièvement ci dessous.

#### **3.7.1 Physisorption**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbant dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de van der Waals [63]. Elle est caractérisée par : - Une rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Cependant si l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins lent, il est admis que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autres phénomènes tels que la dissolution du gaz dans les solides, la condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide, etc; - La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température, d'où la désignation par le terme de sorption; - Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé, une réversibilité relativement facile et absence de spécificité [58].

#### **3.7.2 Chimisorption**

C'est une adsorption de type chimique qui résulte des forces de liaisons chimiques qui sont nettement supérieures aux forces de van der Waals. Elles peuvent avoir lieu par mise en commun

ou transfert d'électrons, lors des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [63]. La chimisorption est caractérisée comme suit:

- Un équilibre lent à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieures au cas de l'adsorption physique;
- Une non réversibilité;
- Une spécificité marquée par l'affinité de l'adsorbant et de l'adsorbat. Dans des conditions adéquates, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [63].

**Tableau 3.2 : Différences principales entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique des gaz [64]**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 Kcal mole <sup>-1</sup> environ	10 Kcal mole <sup>-1</sup> environ
Liaison entre gaz et solide	Physique (van der Waals ou London)	Chimique (Liaisons de valence ou de covalence)
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

### 3.8 Les adsorbants

#### 3.8.1 Principaux adsorbants industriels

Généralement les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont utilisés bruts ou après un traitement d'activation afin d'augmenter leur porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants [58]: Les adsorbants minéraux : comme les argiles activées (ou terres colorantes), zéolites. Les adsorbants organiques: comme les charbons actifs. Les adsorbants biologiques: comme les déchets agricoles, biomasse, etc. dans le présent travail, un adsorbant issu de chaque catégorie a été considéré et testé

pour la purification de  $H_3PO_4$  où la bentonite a été utilisée comme adsorbant minéral, le charbon actif comme organique et le charbon issu de noyaux d'olives comme biomasse.

### **3.8.1a Argiles et terres décolorantes**

Les argiles sont assez largement utilisées pour la décoloration des huiles, minérales, végétales et animales. Elles sont exploitées industriellement et ne sont jamais pures, mais contaminées par des impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite, etc...). On appelle bentonites les minerais riches en montmorillonite. Ces argiles étant naturellement décolorantes,

ne subissent après extraction et avant usage qu'un simple conditionnement physique, à savoir : séchage à température plus au moins élevée et granulation. Enfin certaines argiles, particulièrement les montmorillonites sont traitées par une solution d'acide minéral (acide chlorhydrique ou sulfurique), puis soumises à l'action minérale de la vapeur vive (surchauffée) pendant 4 à 10 h pour être enfin lavées en filtre –presse ou par décantation jusqu'à élimination totale de l'excès d'acide et des sels solubles. La montmorillonite naturelle ne présente qu'une surface spécifique externe mesurable par la méthode conventionnelle d'adsorption d'azote et par la méthode (BET) de l'ordre de 50 à 90  $m^2/g$ , alors que la montmorillonite activée a une surface spécifique externe de 200 à 300  $m^2/g$ . [58] La bentonite est une argile dont le nom vient de Fort Benton aux États-Unis. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite  $(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)_n$ . (80%) et d'argile ce qui explique sa capacité de rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonites sont d'origines volcanique et hydrothermale. Elle possède diverses propriétés, notamment sa capacité d'adsorption des protéines et de réduction de l'activité des enzymes. Les boues de bentonite (recelant une fraction de bentonite) sont utilisées dans les travaux de terrassement, de parois moulées, du fait de leur capacité à laisser la place rapidement et facilement aux bétons. Il existe deux types de bentonites : La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique. La bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de

gonflement mais est surtout utilisée pour des applications parapharmaceutiques dont les résultats restent à confirmer, notamment dans le domaine du système digestif.

### 3.8.1b Le charbon actif - Mode d'obtention

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone organique, d'origine végétale, animale, ou minérale, après un traitement convenable. Pour des raisons économiques, différents matériaux peu coûteux et assez disponibles tels que les bois, lignite, houille, lignine, résidus pétroliers, les coquilles de noix de coco, etc. sont

fréquemment utilisées pour la production de charbons actifs performants pour l'adsorption des gaz. Il existe deux grands procédés de base pour obtenir ces adsorbants, appelés activation chimique et activation par les gaz.

- Dans l'activation chimique, les matières carbonées broyées sont imprégnées avec des produits chimiques, puis calcinées, et enfin lessivées pour dissoudre l'agent chimique d'activation. Les agents d'activation le plus couramment utilisés sont le chlorure de zinc et l'acide phosphorique. Dans l'activation par les gaz, les matériaux carbonés sont d'abord soumis à une carbonisation, puis à une oxydation ménagée à haute température (de 600 à 800 °C) avec un courant de gaz faiblement oxydant, constitué le plus souvent par un mélange de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone [58].

#### - Propriétés et applications

Il existe une grande variété de charbons actifs se présentant généralement sous forme de granulés. Leurs propriétés sont les suivantes :

**Tableau 3.3 : Propriétés physiques de charbon actif [65]**

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0.55 à 1.05 mm	95% <150 µm (10 µm)
Coefficient d'uniformité	1.6 à 1.8	0.5 à 0.6
Masse volumique	0.2 à 0.6	1.4 à 1.5
Masse volumique des particules	1.4 à 1.55	
Indice d'iode	600 à 1100 mg/l Adsorption petites molécules	
Indice mélasse	Adsorption grosses molécules	

\* Les avantages d'utilisation du charbon actif , Traitement très efficace.

- Excellente capacité de séparation vis- à -vis d'une large gamme de polluants (organiques, inorganique, métalliques), en particulier les molécules réfractaires.
- Excellente qualité de l'effluent traité [66].

\* Les inconvénients d'utilisation du charbon actif

- Investissement relativement élevé.
- Encrassement des réacteurs.
- Régénération coûteuse.
- Inefficace sur certains types de colorants [66].

Les charbons actifs sont donc parfaitement adaptés à la mise en œuvre du phénomène de l'adsorption dans la plupart des procédés industriels qui le requièrent. Toutefois, ils ne sont pas les seuls matériaux à présenter une structure poreuse propice à l'adsorption.

On peut notamment citer les argiles et les zéolithes. Les premières ont une structure feuilletée capable de piéger des éléments en solution, mais elles développent une surface interne médiocre. Les secondes sont des minéraux dont la structure cristallographique présente des pores très réguliers et de très faible diamètre. De ce fait, elles ne sont adaptées qu'à quelques applications bien définies. De plus, leur surface interne est plus faible que celle des charbons actifs. Les pores des charbons actifs ont des diamètres pouvant aller, selon les besoins, de 5 à plusieurs centaines Angströms. Ils sont en nombre tellement important qu'une gamme de charbon actif peut représenter une surface interne allant de 700 à 2500 m<sup>2</sup> selon le degré d'activation, soit la moitié de surface d'un terrain de football [59].

### **3.8.1c Le charbon issu des noyaux d'olive**

La nécessité de la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a incité les autorités à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets. Par exemple des résidus ligno-cellulosiques 'noyaux d'olive, de pêche, les coquilles d'amandes, etc.', peuvent être utilisés pour la production de charbons actifs qui sont utilisés à leur tour dans les filières de traitement des eaux, purification de produits, adsorption de gaz etc. L'utilisation de ces supports filtrants ou adsorbants dans les domaines sus cités, nécessite cependant une connaissance de la structure et de la texture du

matériau obtenu, particulièrement son humidité, le taux de cendre, pH, surface spécifique, volume poreux etc. La connaissance de ces paramètres de caractérisation contribue à la compréhension des phénomènes qui régissent l'efficacité et la durabilité du charbon utilisé [65].

### 3.8.2 Choix de l'adsorbant

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides microporeux, généralement de synthèse : charbons actifs, tamis moléculaires carbonés, alumine activée, gel de silice, zéolithe, terres décolorantes. Les adsorbants industriels doivent avoir les critères suivants [68]:

- Sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat;
- Une haute capacité d'adsorption. - Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée. - Une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- Une grande inertie chimique. - Une bonne résistance aux contraintes mécaniques et au contact du fluide; - Un prix peu élevé.

Les adsorbants sont caractérisés par certaines propriétés physiques dont les plus importantes sont la porosité interne, le degré de vide externe, la masse volumique et la surface spécifique et où à titre indicatif les valeurs numériques pour certains adsorbants assez utilisés sont montrées dans le tableau suivant:

**Tableau 3.4 : Propriétés physiques de certains adsorbants [68]**

Nature	Porosité interne (%)	Degré de vide externe (%)	Masse volumique $\rho_p$ (g/cm <sup>3</sup> )	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Alumine activée	30-40	40-50	0,72-0,88	200-300
Tamis moléculaire	45-55	35	0,65-0,70	60-700
Magnésie	75	45	0,4	200
Silica gel	70	40	0,4	320

### 3.9 Les procédés d'adsorption

Les procédés d'adsorption peuvent être classés selon les trois groupes suivants [68] :

- Les procédés discontinus; - Les procédés semi-continus ; - Les procédés continus.

#### 3.9.1 Les procédés discontinus

Ce type de procédé est fréquemment utilisé pour le traitement des liquides. Le liquide à traiter et l'adsorbant sont mélangés dans un contacteur, comme schématisé sur la figure 3.11. L'adsorbant est généralement réduit en poudre de moins de 100 microns. Très souvent la chaleur doit être apportée pour diminuer la viscosité du liquide et ainsi augmenter la diffusivité du soluté. A la fin de l'opération, la suspension est filtrée, le liquide et le solide sont séparés puis l'adsorbant est lavé et régénéré. L'opération d'adsorption est analogue à une extraction liquide-liquide, l'adsorbant jouant le rôle du solvant [69].

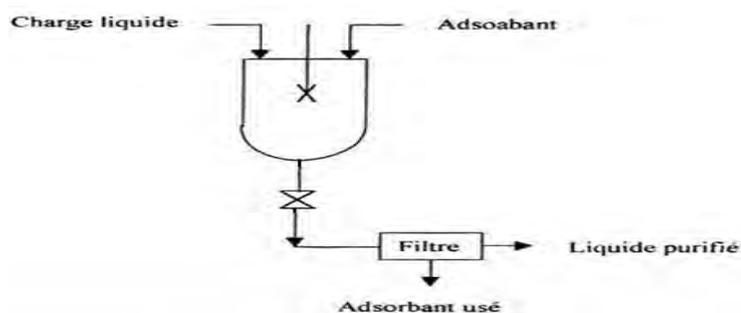


Figure (3.4) : Adsorption discontinue [69].

#### 3.9.2 Les procédés semi-continus

Ce type de procédé est réalisé le plus souvent au moyen de plusieurs adsorbants opérant soit en lit fixe, soit en lit fluidisé dont l'un au moins est en régénération pendant que les autres fonctionnent en adsorption [69].

##### 3.9.2a Adsorption en lit fixe

Dans ce type d'opération, l'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes. Les particules ont une granulométrie étroite mais leur taille moyenne varie entre 60  $\mu$  et 5 mm. L'existence d'une zone d'adsorption est mise en évidence et elle progresse au cours du temps de l'entrée à la sortie de la couche, à la manière d'un front. La vitesse d'avancement du front dépend de la cinétique

d'adsorption et de la vitesse superficielle du fluide dans la colonne. Le fluide qui quitte la couche est en équilibre avec l'adsorbant qui se trouve au bas de la colonne [69].

### **3.9.2b Adsorption en lit fluidisé**

Le lit d'adsorbant est fluidisé par un courant du fluide à épurer uniquement par adsorption. Toutes les études effectuées jusqu'à présent prouvent que l'équilibre thermique entre gaz et solide se réalise très rapidement à l'entrée de la couche, et à cause du brassage, causé par les bulles, l'ensemble de la couche peut être considérée à température uniforme. De même, il semble qu'en raison de l'importance de la surface spécifique externe des particules, l'étape diffusionnelle n'est pas prépondérante sur le transfert de matière et comme les particules sont en général petites ( $d_p < 1 \text{ mm}$ ), la vitesse du transfert par diffusion interne est élevée. Ainsi il peut être considéré que l'équilibre de concentration se réalise rapidement entre le gaz et le solide et admis que le gaz quittant la couche est en équilibre avec l'ensemble des particules. La concentration en soluté dans le gaz évolue donc continuellement au cours du temps et par suite ce type de mise en contact par fluidisation s'avère peu efficace vis à vis de l'adsorption [69].

### **3.9.3 Les procédés continus**

Ce type de procédé repose sur la circulation des particules en lit mobile. Dans les systèmes continus le solide et le liquide circulent à contre-courant. L'unité d'adsorption comprend deux parties:- Une section adsorption proprement dite; - Une section régénération.

Ce type de système commence à être utilisé pour le séchage de l'air (déshumidification). Le contact gaz-solide se fait soit dans des lits mobiles soit encore dans des lits fluidisés multi étages avec circulation de solide entre les étages [69].

## **3.10 La capacité de fixation ou d'adsorption**

### **3.10.1 Définition**

La capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée par unité de masse d'adsorbant frais dans les conditions opératoires. La capacité d'adsorption d'un charbon définit son aptitude à éliminer les impuretés, telles que DCO, coloration, phénols, ions métalliques, etc. , contenus dans l'eau.

Plusieurs essais standardisés ont été définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon [70] et sont comme suit:- L'indice «phénol» qu'est utilisé pour rendre compte de

l'efficacité d'un charbon pour l'élimination des goûts et odeurs.- L'indice « iode» qui caractérise les performances du charbon pour l'élimination, des composés à faibles poids moléculaires (diamètre effectif des micros pores inférieur à 400 Å).

- L'indice « mélasse» qui concerne surtout l'adsorption des composés à poids moléculaires élevé (la dimension des pores variant de 10 à 5000 Å).

La capacité d'adsorption (fixation) peut être, généralement, exprimée par une relation simple dont l'expression [71] :

$$q = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (3.1)$$

Avec:  $C_0, C_e$ : concentrations initiales et à l'équilibre en métal dans la solution [**mg/l**].

$q$  : La capacité d'adsorption [**mg/g**].  $V$  : Le volume de la solution [**l**].

$m$ : La masse de l'adsorbant [**g**].

### **3.10.2 Facteurs influençant la capacité d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [58] :

#### **3.10.2a Effet de la surface spécifique**

La quantité de substance adsorbée est proportionnelle non pas au volume, mais bien à la surface de l'adsorbant solide. En effet la couche adsorbée n'a qu'une épaisseur d'une à plusieurs molécules. Autrement dit, ce n'est que la quantité adsorbée par unité de surface dans un petit volume, comme c'est le cas des poudres très fines comme le noir de platine ou le charbon activé. Le charbon de bois ou le noir animal présentent de nombreuses cavités microscopiques, car les cellules ont éclaté et leur contenu s'est évaporé ou carbonisé en laissant des alvéoles vides, communicantes, pouvant être nettoyées à la vapeur d'eau surchauffée. Du charbon actif peut donc être obtenu en granulé ou en dont le pouvoir adsorbant est environ 100 fois plus grand. La surface peut alors atteindre 1000 à 1500 m<sup>2</sup>/g [72]. Les solides issus de milieux naturels (argiles, silice, etc.) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique des milieux poreux (pH, nature des cations liés, saturation de surface par les molécules

organiques). Les adsorbants industriels, essentiellement, les charbons, développent des surfaces spécifiques importantes.

**3.10.2b Effet de la température:** L'élévation de température est favorable à la désorption, diminuant ainsi la quantité du constituant adsorbé [53].

**3.10.2c Effet de la concentration :** L'adsorption de telles substances ou ions s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel à cette concentration et a lieu plus lentement [53].

#### **3.10.2d Effet des ions adsorbés (ou mélange)**

L'adsorption est caractérisée par une sélectivité très marquée, où dans les mêmes conditions un adsorbant donné adsorbe certains ions (ou substances) préférentiellement à d'autres. Selon une règle générale, les ions qui forment avec l'ion du réseau de charge opposée les composés difficilement solubles ou peu dissociés, sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique [53].

**3.10.2e Effet du pH :** L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre [72].

**3.10.2f Effet de la polarité :** Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon celui qui a plus grande polarité [72].

#### **3.10.2g Variation de la capacité d'adsorption**

Il y a augmentation de la capacité d'adsorption surtout dans les cas suivants [70, 73] :

1. Lorsque la surface spécifique de l'adsorbant augmente.
2. Lorsque le poids moléculaire du soluté augmente.
3. Lorsqu'il y a diminution du pH et que celle-ci s'accompagne d'une diminution de la solubilité du soluté.
4. Lorsque la concentration du soluté adsorbant est élevée.
5. Lorsque la granulométrie de l'adsorbant est faible.
6. Lorsque la taille des molécules adsorbables est faible.

Il faut noter que la variation de la concentration du soluté en solution est proportionnelle à la racine carré du temps de contact et la composition chimique de la plupart des eaux usées est

très complexe où chacun des constituants étant plus ou moins adsorbable en fonction de sa structure moléculaire, sa solubilité ... etc. Ces effets sont montrés comme suit:

1. L'adsorption augmente lorsque la solubilité du soluté diminue.
2. Les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que celles linéaires. La solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.
3. Les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbées.
4. De façon générale, les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées et donc les molécules non dissociées seront mieux adsorbées.
5. Lorsque l'action filtrante des pores n'intervient pas, les grosses molécules sont plus adsorbables que les molécules de petite dimension et de même nature chimique. Ceci est attribué à l'existence d'une liaison plus forte entre le soluté et le charbon, rendant ainsi la désorption plus difficile.
6. La nature des groupes fonctionnels influence l'adsorption.

### **3.11 Isothermes d'adsorption**

Le processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration résiduelle de soluté en solution. Une telle courbe est obtenue à partir de résultats expérimentaux effectués à température constante. Les deux isothermes les plus connues sont celles de Langmuir et de Freundlich [58].

#### **3.11.1 Isothermes d'adsorption de Langmuir** : Moyennant les hypothèses suivantes :

1. Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
  2. Tous les sites sont identiques.
  3. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire.
  4. L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.
- Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui la quittent. Il a établi une équation de la forme [74].

$$q = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad (3.2)$$

avec  $Q$  est la capacité d'adsorption [mg/ g],  $a$  [mg/ g] et  $b$  [l/ mg] des constantes liées à l'isotherme de Langmuir et  $C$  la concentration de soluté [mg/ l]. L'équation de Langmuir représente assez convenablement les isothermes de type 1. Si la concentration  $C$  est très faible ( $C \ll 1$ ), l'équation (III-5) s'écrit :

$$q = a.b.C \quad (3.3)$$

L'isotherme est ainsi linéaire pour donner la loi de d'Henry. - Si  $c$  est très grand, alors  $q$  est pratiquement l'unité et la quantité adsorbée devient indépendante de la concentration du solute. Dans l'intervalle de concentration intermédiaire, l'équation de Langmuir peut être écrite sous la forme suivante:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a.b.C} \quad (3.4)$$

En portant  $1/Q$  en fonction de  $C$  a température constante, une droite de pente  $1/ (ab)$  et d'ordonnée a l'origine  $1/a$ , est obtenue, ce qui permet de déterminer  $a$  et  $b$  [68].

### 3.11.2 Isothermes d'adsorption de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich peut être déduite d'un modèle d'adsorption dans lequel l'enthalpie d'adsorption varie exponentiellement avec la couverture de la surface.

La loi de Freundlich convient généralement bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis des substances organiques présentes dans l'eau [74].

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par Freundlich comme suit [68]:

$$q = K_f . C^{1/n} \quad (3.5)$$

Avec  $q$  la capacité d'adsorption [mg/ g],  $C$  la concentration du soluté dans la phase gazeuse [g/ l] et  $K_f$  [l/ g] et  $n$  [adimensionnelle] des constantes empiriques.

Cette équation est très utilisée dans la pratique industrielle. Pour l'adsorption du liquide, l'équation de Freundlich est généralement écrite sous la forme [74]:

$$V(C_0 - C_e) = K_f . (C_e)^{1/n} \quad (3.6)$$

OÙ :  $C_0$  : La concentration initiale en soluté dans le liquide [mg/l],  $C_e$  : La concentration à l'équilibre [mg/l],  $V$  : Le volume de la solution par unité de masse d'adsorbant [l]

Thermodynamiquement, la constante  $n$  représente l'interaction mutuelle des espèces adsorbées, les valeurs de  $n > 1$  se trouvent dans la plupart des isothermes de chimisorption [68].  $K_t$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbat et déduites expérimentalement, à une température donnée, où les isothermes sont des droites. En effet On a, en effet l'équation (3.6) peut être écrite sous la forme suivante:

$$\ln q = \ln K_t + \frac{1}{n} \ln C \quad (3.7)$$

La relation de Freundlich n'est valable que pour des pressions partielles pas trop élevées, elle doit être utilisée dans un domaine où des données expérimentalement sont acquises [58].

### 3.11.3 Théorie de B.E.T

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par Langmuir [67]. La principale différence résulte dans le fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couches est comme suit [68]:

$$q = \frac{q_m \cdot K_b (C/C_0)}{(1 - \frac{C}{C_0})(1 + \frac{C}{C_0}(K_b - 1))} \quad (3.8)$$

Avec  $q$  la capacité d'adsorption [mg/ g],  $q_m$  la capacité d'adsorption maximal [mg/ g],  $C$ : la concentration finale de soluté [mg/ l],  $C_0$  la concentration initiale de soluté [mg/ l] et  $K_b$  la constante d'isotherme d'adsorption de BET. Le paramètre  $C$  [mg/ l] est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction. L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme suivante [68]:

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K_b} + \frac{K_b - 1}{q_m K_b} \frac{C}{C_0} \quad (3.9)$$

En portant les variations observées du terme  $C/[q(C_0 - C)]$  en fonction de la saturation relative  $(C/C_0)$  de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine  $[1/(q_m K_b)]$  et la pente  $[(K_b - 1)/(q_m K_b)]$  permettent d'évaluer la capacité  $q_m$  qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche mono moléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, la surface spécifique est facilement déduite. Il faut noter que l'équation de B.E.T., pour un nombre  $n$  fini de couches, s'écrit sous la forme suivante [68]:

$$q = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right)^n \left[1 - (n+1)\left(\frac{P}{P_0}\right) + n\left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}\right]}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left[1 + (C-1)\left(\frac{P}{P_0}\right) - C\left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}\right]} \quad (3.10)$$

Si  $C > 1$  et  $n = 1$  : on obtient une isotherme de type 1

$$q = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{1 + \left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (3.11)$$

$C > 1$  et  $n > 1$  : On obtient une isotherme de type 2;  $C < 1$  et  $n > 1$  : Une isotherme de type 3

Le tableau 4.2 récapitule les expressions des modèles de Langmuir, Freundlich et de BET en donnant aussi les formes d'autres modèles plus ou moins utilisés.

**Tableau 3.5 : Les différents modèles des isothermes d'équilibre**

Model d'isotherme	Langmuir [68]	Freundlich [68]	Redlich-Peterson [92]
Equation	$q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$ <p><b>forme linéaire:</b></p> $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{a} + \frac{1}{ab}$	$q_e = K_t \cdot C_e^{1/n}$ <p><b>forme linéaire:</b></p> $\ln q_e = \ln K_t + \frac{1}{n} \ln C_e$	$q_e = \frac{K_r \cdot C_e}{1 + a_r \cdot C_e^B}$ <p><b>forme linéaire :</b></p> $\ln \frac{C_e}{q_e} = \ln \frac{a_r}{K_r} + B \ln C_e$

Model d'isotherme	Dubin-Radushkevich (DR) [93]	Temkin [94]	Brunauer, Emmett et Teller (BET) [68]
Equation	$\ln q_e = \ln X_m - B_0 \left[ R'T \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2$	$q_e = \frac{R'T}{b'} \ln A' + \frac{R'T}{b'} \ln C_e$	$\frac{q}{q_m} = \frac{K_b (C/C_0)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_b - 1) \frac{C}{C_0}\right]}$ <p><b>forme linéaire :</b></p> $\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K_b} + \frac{K_b - 1}{q_m K_b} \left[ \frac{C_e}{C_0} \right]$

Avec :

$q_e$  : Capacité de rétention du polluant à l'équilibre [mg de polluant/g de support]

$C_e$  : Concentration du polluant à l'équilibre dans la solution d'acide [mg/l]

a, b : Constantes du model d'isotherme de Langmuir a [mg/g], b [l/mg]

$K_t, n$  : Constantes du model d'isotherme de Freundlich  $K_t$  [(mg/g)(l/mg)<sup>n</sup>]

$K_r, a, B$  : Constantes du model d'isotherme de Redlich-Peterson  $K_r$  [mg/g],  $a_r$  [l/mg]<sup>1/B</sup>

$X_m, B_0$  : Constantes du model d'isotherme de Dubinin-Radushkevich,  $X_m$  [mg/g]

$A', b'$  : Constantes du model d'isotherme de Temkin ;  $b'$  [(mol/J)(g/mg)]

$q_m, K_b$  : Constantes du model d'isotherme de BET,  $q_m$  [mg/g]

$R'$  : Constante des gaz parfaits [J/mol.K]

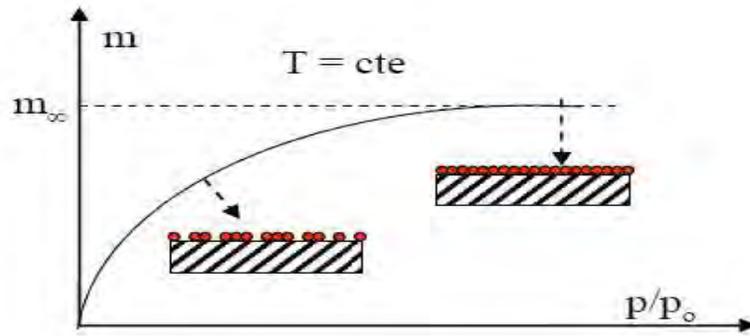
T : Température de l'essai [K]

### 3.11.4 Isothermes d'adsorption en multicouches

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux, selon les divers modes de fixations [75] et qui sont décrites comme suit :

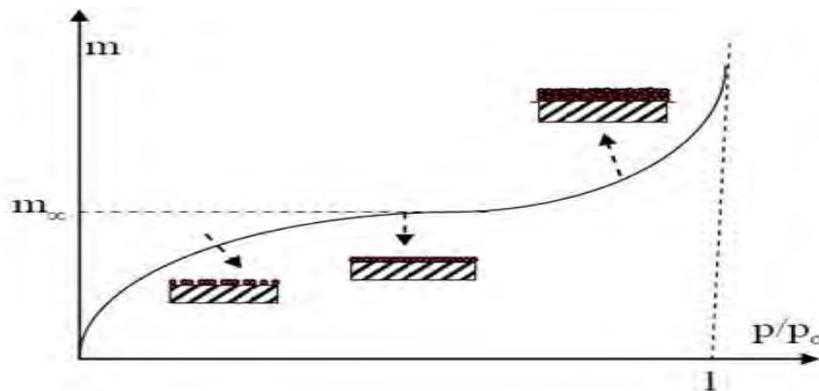
- **Type 1:** c'est le type de Langmuir. La forme est hyperbolique et la courbe  $m = f(P/P_0)$  approche asymptotiquement une valeur limite constante, avec P la pression partielle [mmHg],  $P_0$  la tension de vapeur du soluté [mmHg],  $P/P_0$  exprimant l'activité ou saturation relative du soluté. Ce type d'isotherme a lieu lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et aussi dans le cas d'adsorption chimique. L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une adsorption pour une couche mono moléculaire complète. On rencontre ce type d'isotherme

dans le cas d'adsorption de gaz sur les surfaces de mica et de tungstène. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption [75].



**Figure (3.5) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 1 [68].**

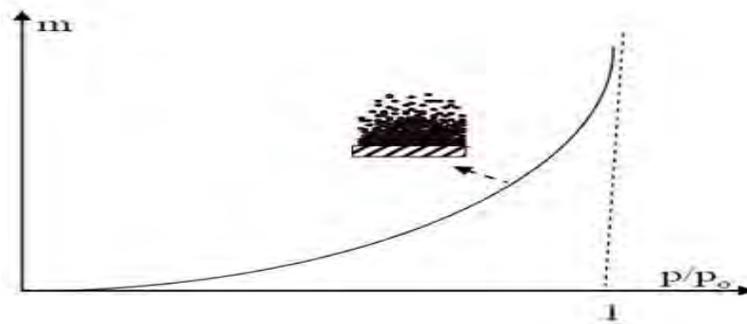
- **Type 2:** C'est le type appelé sigmoïde. La courbe  $m = f(P/P_0)$  admet une asymptote pour  $P/P_0 = 1$ . C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur définie. C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500Å environ). Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couches pouvant être très important [75].



**Figure (3.6) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 2 [75].**

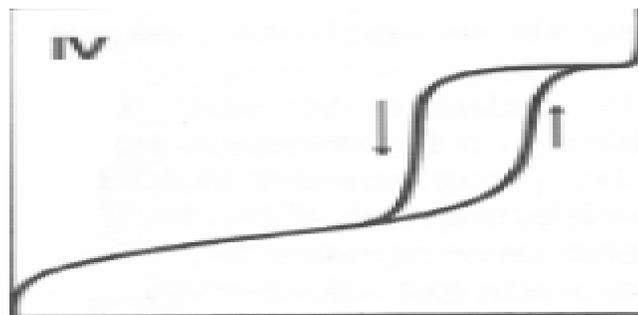
- **Type 3:** la concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que  $P/P_0$  tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption

correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est peu fréquente. Elle indique la formation de couches poly moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire [75].



**Figure (3.7) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 3 [68].**

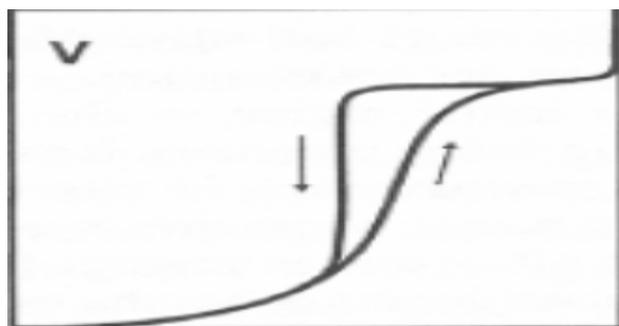
- **Type 4:** les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour  $P/P_0 = 1$ . Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités. Cette isotherme a lieu dans le cas des solides poreux, avec des diamètres des pores compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type 2, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Quand on augmente la pression, des couches poly moléculaires se forment; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres du pore que celles-ci se réunissent, et forment alors le mécanisme de séparation des phases liquide et gazeuse, nécessaires, à une plus facile condensation du gaz dans les pores [75].



**Figure (3.8) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 4 [68].**

- **Type 5:** les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de  $P/P_0$ . Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a plutôt une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie. Cette isotherme donne lieu aussi comme pour le cas de l'isotherme de type 4 à une hystérisée. Elle est similaire à l'isotherme de type 3, c'est-à-dire que la polycouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type 4. La forme des isothermes de type 4 et 5 présente à la fin, une pente différente attribuée, à la géométrie des pores [75].

Donc pour le type 4 et 5 il ya le phénomène d'hystérisis (adsorption suivie de désorption), et l'absence de l'asymptote, et c'est ce qui les caractérisent des autres types.



**Figure (3.9) : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type 5 [68].**

### 3.12 Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en œuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

#### a - Le transfert de masse externe

Cette étape implique le transfert de l'adsorbat en phase liquide à la surface de la particule d'adsorbant.

### **b- Le transfert de masse interne**

Cette étape concerne la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

### **c- L'adsorption**

Cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide où si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse, aux quels s'ajoute éventuellement la contribution tourbillonnaire en cas de passage turbulent du liquide sur l'adsorbant. Cependant avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [58].

#### **3.12.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [58]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3.12)$$

Avec  $K_1$  la concentration de vitesse du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_e$ ,  $q_t$  les capacités d'adsorption à l'équilibre, et en fonction du temps [ $\text{mg d'adsorbat/ g d'adsorbant}$ ], respectivement. L'intégration de l'équation (III-11) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (3.13)$$

#### **3.12.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre**

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [58] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.14)$$

L'intégration de l'équation (III-13) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.15)$$

Avec  $K_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$ : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat/g d'adsorbant}$ ] et  $q_{e2}$  la constante liée à la cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre [ $\text{mg de polluant/g de support}$ ].

### 3.12.3 Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [58] :

$$q_t = K_{int}.t^{1/2} \quad (3.16)$$

Avec  $K_{int}$  la constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule [ $\text{mg/g.min}^{1/2}$ ],  $q_t$ : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  [ $\text{mg d'adsorbat/g d'adsorbant}$ ],  $t$  le temps [ $\text{min}$ ].

La constante  $K_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Le coefficient de diffusion  $D$  peut être calculé par la formule suivante :

$$t_{1/2} = 0.03.R_g^2 / D \quad (3.17)$$

$t_{1/2}$  : Temps de demi - réaction (réaction d'adsorption a l'équilibre) [s].

$R_g$  : rayon des grains de l'adsorbant en [cm].

$D$  : Coefficient de diffusion intra particule en [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ].

### 3.12.4 Modèle d'ELKOVICH

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [76] :

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3.18)$$

Avec  $q_t$  la capacité d'adsorption en fonction du temps [ $\text{mg de polluant/g de support}$ ],  $t$  le temps [ $\text{min}$ ],  $\alpha$  : le taux d'adsorption initiale en [ $\text{mg/g.min}$ ] et  $\beta$  la constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption [ $\text{g/mg}$ ]

### **3.13 Utilisations industrielles de l'adsorption**

#### **3.13.1 Applications industrielles diverses**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques différentes aux autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention des très fines particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz;
- Le raffinage des produits pétroliers; et la catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) [58].

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont très nombreuses, les traitements les plus importants en tonnage concernent :

- 1- La décoloration des jus sucrés;
- 2- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
3. Le traitement des eaux;
- 4- La dessiccation de produits organiques industriels [66].

### **3.13.2 Application de l'adsorption en phase liquide**

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines : celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques [66].

### **3.13.3 Séparations gazeuses**

La principale opération de ce type est la déshumidification de l'air ou d'autres gaz. On peut également citer l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération de solvants et le fractionnement des hydrocarbures [68].

### **3.13.4 Séparations liquides**

Ce type d'opération englobe l'élimination d'odeurs et des goûts, l'élimination des traces d'humidités dans les essences, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures. Toutes les techniques de mise en contact d'un fluide et d'un solide divisé peuvent être utilisées en adsorption [68].

### **3.14 Conclusion**

La compréhension du phénomène d'adsorption permettra d'expliquer et d'interpréter les résultats des différentes expériences de purification d'acide phosphorique par adsorption, ainsi que les effets des différents paramètres qui jouent un rôle important pour augmenter la capacité d'adsorption des impuretés.

## **Chapitre IV**

### **Analyse chimique**

#### **4.1 Introduction**

Ce chapitre donne une description des méthodes spectrales d'analyse utilisées dans ce travail, telles que les spectrophotométries d'absorption dans le visible, dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge ainsi que l'absorption atomique. La plupart de ces techniques sont basées sur le même principe où la matière est traversée par un rayonnement électromagnétique et absorbe puis émet de l'énergie, les spectromètres émettent un rayonnement électromagnétique qui traverse le composé étudié, et enregistrent le spectre d'absorption ou d'émission, qui permet de déterminer les longueurs d'onde et les intensités du rayonnement absorbé ou émis par la matière. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques d'un groupement fonctionnel (organique), et les intensités relatives des raies d'émission ou d'absorption permettent de déterminer la proportion des constituants correspondants dans une molécule. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance (reliée à la quantité de lumière absorbée) d'une solution contenant l'échantillon, avant et après réaction de la solution avec un réactif colorant. La diminution de la transparence de la solution est proportionnelle à la concentration du constituant analysé.

Le choix de la méthode la plus adéquate dépend surtout de la nature de l'échantillon à analyser. Cependant ces techniques d'analyse spectrales sont assez utilisées pour leur grande fiabilité. La spectrophotométrie d'absorption dans le visible ou l'ultraviolet est une technique d'analyse très utilisée pour les substances minérales et organiques. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance (reliée à la quantité de lumière absorbée) d'une solution contenant l'échantillon, avant et après que la solution a réagi avec un réactif colorant. La diminution de la transparence de la solution est proportionnelle à la concentration du constituant analysé.

La spectrophotométrie d'absorption infrarouge est surtout indiquée pour l'analyse organique, car les liaisons des groupes fonctionnels différents ont des énergies très différentes, et absorbent par conséquent un rayonnement infrarouge à fréquences distinctes. Le spectre d'absorption correspondant est constitué de pics [64].

Enfin la spectrométrie d'émission ou d'absorption atomique, l'échantillon est chauffé à haute température et se décompose en atomes et en ions, qui émettent ou absorbent

respectivement un rayonnement dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet, et aux énergies caractéristiques des éléments impliqués. La spectroscopie d'absorption atomique est très utilisée pour les analyses qualitatives et quantitatives d'éléments métalliques à l'état de traces [78].

#### **4.2 Facteurs Intervenant dans le choix d'une méthode analytique**

Les techniques d'analyse présentent différents niveaux de précision, de sensibilité et de sélectivité. Les temps de dosage et les coûts induits sont aussi sensiblement différents. Il est revient donc à l'analyste de choisir la meilleure méthode pour un système donné, selon les critères courants suivants [77] :

1. Type d'analyse: élémentaire ou moléculaire, de routine ou occasionnelle.
2. Problèmes propres à la nature de la substance à analyser: par exemple, elle peut être radioactive, corrosive ou sensible à l'eau.
3. Interférences possibles: présence de constituants autres que ceux que l'on veut doser.
4. Domaine de concentration à étudier.
5. Exactitude attendue.
6. Equipements et, surtout, instruments disponibles.
7. Temps nécessaire à l'exécution de l'analyse. Ce critère est particulièrement important lorsque les résultats sont attendus rapidement pour le contrôle d'un processus de fabrication. La précision des résultats devient alors dans certains cas secondaire et il est fait recours à des instruments coûteux ou effectuer une analyse en ligne en continu.
8. Nombre d'analyses du même type à effectuer: le nombre de déterminations est-il réduit ou bien faut-il un grand nombre d'analyses répétitives ?
9. La nature et la taille de l'échantillon disponible ou le type d'information recherchée exigent-ils d'avoir recours à des méthodes non destructrices au lieu des méthodes appliquées habituellement mais nécessitant une dissolution préalable de l'échantillon ?

#### **4.3 Loi de Beer-Lambert**

La loi de Beer-Lambert est assez utile pour caractériser la concentration et l'absorption de toutes les substances de nombreux composés, mais elle ne doit pas cependant être considérée comme une relation universelle. Elle repose sur l'expression de la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent. En effet Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière

émergente I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente selon l'expression suivante:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (4.1)$$

Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à  $I_0$  et l'absorbance de la solution est définie comme suit [82]:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (4.2)$$

La transmittance est définie par la relation [4]:

$$T' = \frac{I}{I_0} \quad (4.3)$$

D'où,

$$A = -\log_{10} T' \quad (4.4)$$

avec A l'absorbance ou la densité optique de la solution., T' la Transmission [%] et  $I, I_0$  : Intensité rayonnante.

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. La relation de Beer-Lambert montre qu'à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution). Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante, l'absorbance est donnée comme suit [82]:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (4.5)$$

avec  $A_\lambda$  l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ , C la concentration de l'espèce absorbante [mol /L], l la Longueur du trajet optique [cm] et  $\varepsilon_\lambda$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$  [ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ].

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais pas la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs n espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances d'où [82]:

$$A_{\lambda} = \sum_{i=1}^n A_{\lambda,i}(\varepsilon_{\lambda,i}, l = 1cm, C_i) = \varepsilon_{\lambda,1} \cdot C_1 + \varepsilon_{\lambda,2} \cdot C_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda,n} \cdot C_n \quad (4.6)$$

avec  $A_{\lambda}$ ,  $C_i$ ,  $l$  et  $\varepsilon_{\lambda,i}$  comme définis précédemment.

#### 4.4 Validité de la loi de Beer - Lambert

Bien que les équipements soient construits avec un pouvoir de résolution élevé, de légères variations du coefficient spécifiques d'absorbance peuvent être notées. Ceci peut être expliqué par le fait que la loi de Beer-Lambert n'est valable que si le rayonnement est rigoureusement monochromatique, d'où la détermination d'un coefficient spécifique d'absorbance apparent lié au mode opératoire retenu. La loi de Beer-Lambert ne s'applique que pour une solution totalement transparente et donc non diffusante [77].

### 4.5 Spectroscopie d'absorption atomique

#### 4.5.1 Introduction

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre). L'analyse se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental, utilisant généralement à cet effet des solutions sauf dans le cas des hydrures. Une préparation est donc souvent nécessaire tel que par exemple la dissolution préalable d'un alliage. La méthode est [79]:

1. Quantitative.
2. Relative: il faut donc établir une courbe d'étalonnage.

Cette méthode présente de nombreux avantages, en particulier [79] sa simplicité si les solutions initiales sont préparées convenablement et aussi le fait d'être très sélective et absence d'interférences spectrales inconnues. Cependant, on peut noter un certain nombre de limites [79]:

1. Pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm.

2. Les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer - Lambert, car sa dynamique est limitée.
3. L'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium/phosphore).
4. L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
5. Les réglages préliminaires se basent sur des paramètres qui ne sont pas toujours indépendants.

#### **4.5.2 Principe de spectroscopie d'absorption atomique**

Quand une solution contenant un sel (ou tout autre composé) métallique est aspirée dans une flamme (par exemple de l'acétylène brûlant dans l'air), une vapeur est générée contenant des atomes du métal. Certains de ces atomes métalliques à l'état gazeux peuvent être à un niveau d'énergie suffisamment élevé pour qu'il y ait émission d'une radiation caractéristique de l'élément, par exemple la couleur jaune que confèrent à une flamme les composés contenant des atomes de sodium. Cette émission est à la base de la spectroscopie d'émission de flamme, nommée autrefois photométrie de flamme [77].

Toutefois, un nombre beaucoup plus grand de ces atomes métalliques à l'état gazeux restent généralement dans un état non excité, c'est-à-dire à l'état fondamental. Ils sont capables d'absorber une énergie rayonnante correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonance, qui est, en général, celle de la radiation qu'ils émettraient s'ils étaient excités à partir de l'état fondamental. Ainsi, quand une flamme contenant les atomes métalliques est traversée par un rayonnement monochromatique de cette longueur d'onde, une partie des photons sont absorbés proportionnellement au nombre d'atomes présents dans la flamme à l'état fondamental. C'est le principe fondamental de la spectroscopie d'absorption atomique, SAA. Une autre technique, la spectroscopie de fluorescence atomique. SFA est fondée sur la réémission de l'énergie absorbée par des atomes libres. Quand une solution contenant un dérivé approprié du métal étudié est aspirée dans une flamme, le processus conduisant à des atomes métalliques à l'état gazeux peut être décrit comme une succession rapide d'étapes [77]:

1. Évaporation du solvant, conduisant à un résidu solide.

2. Vaporisation du solide avec dissociation en ses atomes constitutifs, initialement à l'état fondamental.
3. Excitation de certains des atomes par l'énergie thermique de la flamme qui les porte à des niveaux énergétiques plus élevés, leur permettant d'émettre de l'énergie rayonnante.

Le spectre d'émission obtenu consiste donc en un ensemble de raies provenant d'atomes ou d'ions excités. On représente généralement ces processus sous forme d'un diagramme comme montré par la figure 4.1 suivante :

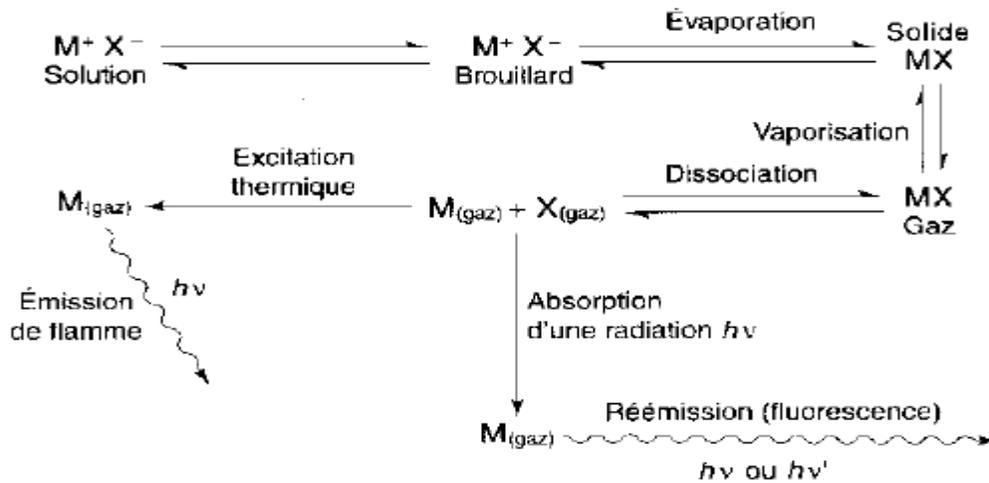


Figure (4.1) : Atomes excités ou ions donnant un spectre d'émission [77].

#### 4.5.3 Théorie élémentaire

Considérons le diagramme énergétique simplifié représenté sur la figure 4.2

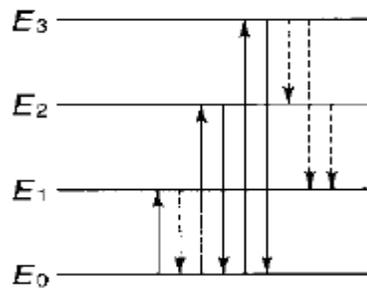


Figure (4.2) : Diagramme énergétique simplifié [77].

Où  $E_0$  correspond à l'état fondamental, dans lequel les électrons d'un atome donné sont dans leur état énergétique le plus bas et où  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , etc. sont des niveaux excités d'énergie plus

élevée. Les transitions entre deux niveaux d'énergie, par exemple de  $E_0$  à  $E_1$  correspondent à des absorptions d'énergie rayonnante, et la quantité d'énergie absorbée est donnée par l'équation de Bohr [77]:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{h.C'}{\lambda} \quad (4.7)$$

Avec  $C'$  la vitesse de la lumière [m/s],  $h$  la constante de Planck [J.s],  $\nu$  et  $\lambda$  la fréquence [Hz ou  $s^{-1}$ ] et la longueur d'onde de la radiation absorbée [ $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ], respectivement.

La transition de  $E_1$  à  $E_0$  correspond à l'émission de la radiation de fréquence  $\nu$  [J/s]. Les spectres d'émission obtenus impliquent non seulement des transitions des états excités vers l'état fondamental, par exemple de  $E_3$  à  $E_0$ ,  $E_2$  à  $E_0$  (représentées par des traits continus sur la figure IV-2), mais aussi des transitions comme celles de  $E_3$  à  $E_2$  ou de  $E_3$  à  $E_1$  (en traits discontinus). Un spectre d'émission très complexe est obtenu pour un élément très particulier.

Théoriquement, une absorption par des états déjà excités est possible aussi, par exemple de  $E_1$  à  $E_2$  ou de  $E_2$  à  $E_3$ , mais, en pratique, le rapport entre le nombre d'atomes excités et le nombre d'atomes à l'état fondamental est extrêmement faible, et le spectre d'absorption d'un élément donné correspond généralement aux seules transitions de l'état fondamental aux états de plus grande énergie. Il est donc plus simple que le spectre d'émission.

Le rapport des populations entre l'état excité et l'état fondamental est donné par l'équation de Boltzmann [77]:

$$N_1 / N_0 = \left(\frac{g}{g_0}\right)e^{-\Delta E.K.T} \quad (4.8)$$

Avec  $N_1$  le nombre d'atomes à l'état excité,  $N_0$  le nombre d'atomes à l'état fondamental,  $g/g_0$  : le rapport de poids statistiques entre l'état excité et l'état fondamental,  $\Delta E$  l'énergie d'excitation =  $h\nu$  [J/s],  $K$  la constante de Boltzmann [J/ K] et  $T$  la température [K].

Le rapport  $N/N_0$  est fonction de l'énergie d'excitation  $\Delta E$  et de la température  $T$ . Une augmentation de température et une diminution de  $\Delta E$  (dans le cas des transitions intervenant à de plus grandes longueurs d'onde) conduisent à une augmentation de  $N/N_0$ . Les calculs montrent que seule une petite proportion des atomes sont excités, même dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire quand la température est élevée l'énergie d'excitation faible. Cela est

illustré par les résultats du tableau 4.1 pour quelques raies caractéristiques. Les spectres d'absorption de la plupart des éléments étant simples par rapport à ceux d'émission, la spectroscopie d'absorption atomique est moins sujette à des interférences entre éléments que la spectroscopie d'émission de flamme. De plus, en raison de la forte proportion des atomes à l'état fondamental par rapport à ceux excités, une meilleure sensibilité est en principe observée. Néanmoins, pour la spectroscopie d'émission de flamme, la sensibilité dépend de façon cruciale de la longueur d'onde de résonance, et la méthode est plus sensible pour des raies correspondant à des énergies de résonance relativement faibles que pour celles correspondant à de fortes énergies. Ainsi, dans le cas du sodium, la sensibilité est grande pour la raie d'émission à 589,0 nm; elle est faible dans celui du zinc pour la raie à 213,9 nm [77].

**Tableau 4.1: Taux d'excitation des atomes à l'équilibre en fonction de la longueur d'onde de la transition et de la température [77].**

Elme nt	Longueur d'onde (nm)	$N_1/N_2$	
		2000 K	4000 K
Na	589.0	$9.86.10^{-6}$	$4.44.10^{-3}$
Ca	422.7	$1.21.10^{-7}$	$6.03.10^{-4}$
Zn	213.9	$7.31.10^{-15}$	$1.48.10^{-7}$

**Tableau 4.2: Exemple classique d'interférence spectrales [77].**

Source de résonance	Longueur d'onde $\lambda$ (nm)	Analyte	Longueur d'onde $\lambda$ (nm)
Aluminium	308.216	Vanadium	308.211
Antimoine	231.147	Nickel	231.095
Cuivre	324.754	Europium	324.755

<b>Gallium</b>	403.307	Manganèse	403.307
<b>Fer</b>	271.903	Platine	271.904
<b>Mercure</b>	253.652	Cobalt	253.649
<b>Cadmium</b>	228.8	Zinc	213.9

Notons qu'en spectroscopie d'absorption atomique, de même que pour celle d'absorption moléculaire, l'absorbance  $A$  est égale au logarithme du rapport de l'intensité de la lumière incidente  $I_0$  à celle de la lumière transmise  $I_1$  d'où:

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = K' \cdot L \cdot N_0 \quad (4.9)$$

Avec  $N_0$  la concentration des atomes dans la flamme (nombre d'atomes par millilitre),  $L$  le chemin optique à travers la flamme [cm] et  $K'$  la constante liée au coefficient d'absorption [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ].

Pour de faibles valeurs de l'absorbance, on obtient une relation linéaire [77]. En spectroscopie d'émission de flamme, la réponse du détecteur  $E$  est donnée par l'expression suivante:

$$E = K_s \cdot \alpha' \cdot C \quad (4.10)$$

Avec  $K_s$  la constante englobant une série de facteurs, parmi lesquels le rendement de l'atomisation et l'auto-absorption [ $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ],  $\alpha'$  l'efficacité de l'excitation atomique [cm] et  $C$  la concentration de la solution étudiée [mol/l].

Il s'ensuit que toute méthode électrique permettant d'accroître  $E$ , par exemple par une amplification efficace, rendra la technique plus sensible. L'équation fondamentale de la fluorescence atomique est la suivante [77]:

$$F = Q \cdot I_0 \cdot K_a \cdot C \quad (4.11)$$

Avec  $Q$  le rendement quantique du processus de fluorescence atomique,  $I_0$  l'intensité du rayonnement incident,  $K_a$  la constante qui dépend de l'efficacité du processus d'atomisation et  $C$  la concentration de l'élément dosé dans la solution analysée [mol/l].

Plus la source irradiante est puissante, plus la méthode est sensible.

Pour résumer, que ce soit en spectroscopie d'absorption atomique ou en spectroscopie de fluorescence atomique, la performance de ces techniques est tributaire des facteurs favorisant la formation d'atomes en phase gazeuse à l'état fondamental. En spectroscopie d'émission de flamme, il y a une autre contrainte qui concerne la formation d'atomes excités dans la phase gazeuse. Il faut noter que la transformation du solide MX de départ en atomes métalliques en phase gazeuse  $M_{\text{gaz}}$  dépend de nombreux facteurs, dont la vitesse de vaporisation, la composition de la flamme et sa température. De plus, si MX est remplacé par un autre solide MY, la formation de  $M_{\text{gaz}}$  peut éventuellement intervenir autrement et avec un rendement différent [77].

#### **4.5.4 Préliminaires expérimentaux**

##### **A- Méthode de la courbe d'étalonnage**

Pour obtenir une courbe d'étalonnage exploitable pour des dosages par absorption atomique, des mesures préliminaires sont effectuées en aspirant dans la flamme des échantillons de solutions contenant des concentrations connues de l'élément à doser suivis de la mesure de l'absorption pour chaque solution pour enfin aboutir à la représentation graphique de l'absorption mesurée en fonction de la concentration de la solution. Si la solution étudiée ne comporte qu'un seul élément, des solutions étalons sont préparées en dissolvant une quantité connue d'un sel de cet élément à doser dans un volume connu d'eau distillée ou déminéralisée. En revanche, si d'autres espèces sont présentes, elles doivent également être introduites dans les solutions étalons à des concentrations voisines de celles de la solution étudiée [77].

L'étalonnage nécessite généralement au moins quatre solutions étalons couvrant le domaine d'absorbance optimale, de 0.1 à 0.4. Cependant, si la courbe d'étalonnage n'est pas linéaire (cela se produisant pour des fortes valeurs d'absorbance), davantage de solutions étalons doivent être prises. De façon générale, pour toutes les mesures d'absorption, l'appareil doit être réglé à zéro par le biais d'une solution à blanc qui peut être soit de l'eau distillée soit une solution de composition voisine de la solution étudiée mais en l'absence de l'élément à doser. Généralement les solutions étalons sont examinées dans l'ordre des concentrations croissantes, où toutes les mesures sont effectuées pour une première solution, puis de l'eau est aspirée dans la flamme afin d'éliminer toutes traces de solution avant de passer à la solution suivante. Deux ou trois mesures séparées de l'absorbance sont effectuées pour chaque solution, afin de prendre la valeur

moyenne. Si nécessaire, la solution à doser est diluée, en utilisant une pipette et une fiole jaugée, afin de disposer de valeurs d'absorbance se situant entre 0.1 et 0.4 [77].

À partir de cette courbe d'étalonnage, il est facile de déterminer par interpolation la concentration de l'élément étudié. Il est nécessaire d'actualiser cet étalonnage en effectuant de nouvelles mesures avec les solutions étalons et, au besoin, tracer une nouvelle courbe. Tous les appareils modernes comportent un micro-ordinateur mettant en mémoire la courbe d'étalonnage qui permet d'obtenir directement la concentration. Cependant il ne faut pas écarter que la méthode de la courbe d'étalonnage peut être une source importante d'erreurs [77].

## **B- Préparation des solutions échantillons**

Pour accéder à des atomes libres, il existe plusieurs moyens suivant l'état du produit, mais il faudra de toute façon en détruire une partie. De plus il faudra que le nombre d'atomes obtenus soit représentatif de leur proportion dans le produit pour pouvoir rendre un résultat quantitatif. Il existe plusieurs méthodes d'obtention d'atomes libres à partir d'échantillons [79]:

1. Chauffer l'échantillon de telle sorte que l'énergie thermique dissocie les particules (atomes, ions ou molécules). Dans bien des cas, il faudra un chauffage énergétique et une température élevée pour obtenir des atomes isolés.
2. Soumettre l'échantillon à un bombardement d'électrons ou d'ions: arc ou étincelle électrique ou pulvérisation cathodique (métaux et alliage) dans lesquels les atomes seront alors excités et ionisés, ce qui conduira plutôt à une spectrométrie d'émission.
3. Chauffer l'échantillon dans un four à très haute température ou l'introduire dans une flamme ou un plasma capable de dissocier les particules.

Dans ce cas, pour des raisons techniques, il est préférable d'introduire une solution obtenue à partir d'une dissolution de l'échantillon (introduction plus faible et plus fidèle de l'échantillon, préparation d'étalons identiques aux échantillons, suppression d'interactions possibles et mal connues à haute température...).

## **4.6 Spectrométrie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible**

### **4.6.1 Introduction**

La spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre

nettement plus aisée, plus rapide et plus performante. Relativement simple de construction et n'impliquant pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, c'est une technique sûre et relativement peu onéreuse, très efficace en analyses qualitative et quantitative pour le dosage d'éléments majeurs ou en traces [80].

Le spectrophotomètre ultraviolet- visible mesure donc l'intensité de la lumière (I) passant à travers un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière avant ce passage ( $I_0$ ). Le rapport  $I/I_0$  est appelé transmittance, et est habituellement exprimé comme un pourcentage (%T). L'absorbance, A, est exprimée à partir de la transmittance :

$$A = -\log(T') \quad (4.12)$$

Avec T' et A comme définis précédemment.

Un spectrophotomètre peut être soit à faisceau unique ou double. Ce dernier est utilisé dans le présent travail. Dans un instrument à double faisceau, la lumière est séparée en deux faisceaux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux passe par la référence, l'autre par l'échantillon. Certains instruments à double faisceau ont deux détecteurs (photodiodes), et les faisceaux de référence et d'échantillonnage sont mesurés en même temps. Dans d'autres instruments, les deux faisceaux passent par un séparateur optique qui bloque l'un des faisceaux à la fois, avec le détecteur alternant entre faisceau d'échantillonnage et celui de référence. Les échantillons pour la spectrophotométrie UV-visible sont la plupart du temps liquides, bien que l'absorbance de gaz ou de solides puisse également être mesurée. Les échantillons sont typiquement placés dans des cellules transparentes, connues parfois sous le nom de cuvettes [81]. La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très classique où un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises

entre deux valeurs choisies par l'opérateur [82]. Les domaines ultraviolet et visible ainsi que les autres régions des radiations électromagnétiques sont regroupés dans le tableau suivant [80] :

**Tableau 4.3 : Radiations électromagnétiques [80]**

Région	Longueur d'onde	Energie d'excitation (kcal)
Rayon X	< 100 nm	> 286
UV : Lointain	100-200 nm	286-143
Proche	200-300 nm	143-82
Visible	350-800 nm	82-36
Infrarouge proche	0.8-2.0 $\mu\text{m}$	36-14.3
Infrarouge	2-16 $\mu\text{m}$	14.3-1.8
Infrarouge lointain	16-300 $\mu\text{m}$	1.8-0.1
Micro ondes	1 cm	$10^{-4}$

Les spectres seront obtenus sur le spectrophotomètre traçant automatiquement la courbe Absorbance en fonction de longueur d'onde. Les déterminations de l'absorbance pour une longueur d'onde pourront être réalisées sur un colorimètre ou un spectrophotomètre moins sophistiqué [83]. Les longueurs d'ondes des pics d'absorption peuvent être corrélées avec les types de liaisons dans une molécule donnée et sont valides pour déterminer les groupes fonctionnels dans une molécule. L'absorption UV-visible n'est pas, cependant, un test spécifique pour tout composé.

La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés, comme le peuvent les variations dans la largeur des fentes (largeur de bande effective) du spectrophotomètre [78].

**Domaine spectral :** Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm [82].

1. Visible: 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo).
2. Proche-UV : 400 nm - 200 nm.
3. UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

#### 4.6.2 Les principaux types d'appareils

##### A- Appareil mono faisceau

Il comporte les éléments suivants:

1. Un bloc source monochromateur avec une lampe (deutérium pour l'U.V tungstène, halogène pour le visible), un monochromateur (réseau en général) des fentes et divers éléments optiques.
2. Un bloc mesure avec porte cuve et une cuve.
3. Un bloc détection avec une cellule photo transmissive (photocathode, photomultiplicateur....).

Dans ce type d'appareil, le courant qui sort du détecteur dépend :

1. De l'énergie de la source.
2. De la sensibilité du détecteur.
3. De la transparence de la cuve et du solvant.

Chacune de ces données dépend de la longueur d'onde. Il convient donc de faire le zéro d'absorbance pour chaque longueur d'onde et de travailler par substitution en faisant la mesure du blanc, puis dans les mêmes conditions, celle de l'échantillon. Ces appareils nécessitent une très bonne stabilisation du courant pour que l'intensité de la lampe ne varie pas entre la mesure du blanc et celle de l'échantillon.

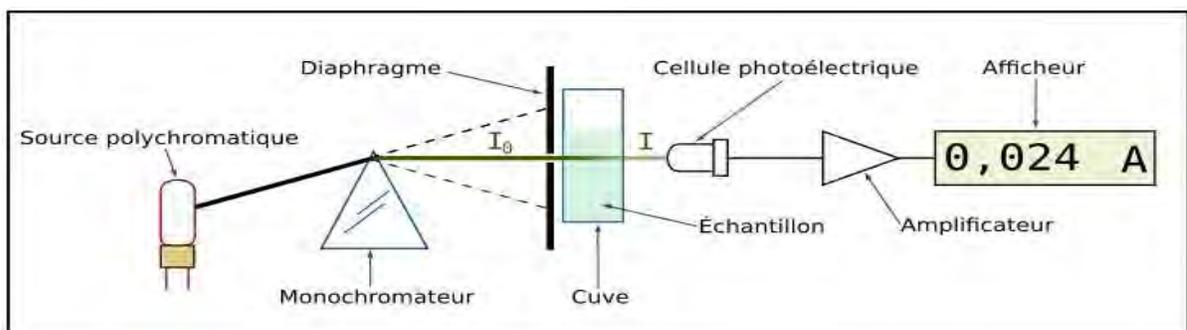
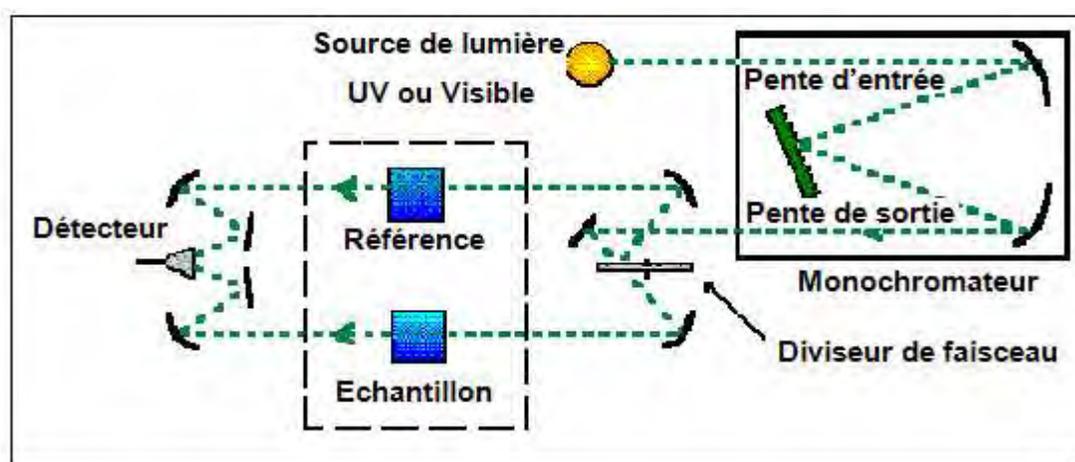


Figure (4.3) : Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau [82].

## B- Appareil double faisceau

Dans ce type d'appareil, le faisceau lumineux issu du compartiment source monochromateur arrive sur un choppeur qui envoie alternativement le faisceau à travers la cuve de référence ou de mesure. La lumière qui arrive sur la cellule représente successivement celle qui a traversé la cuve de référence contenant le blanc puis celle qui a traversé la cuve de mesure contenant l'échantillon. La différence d'intensité est due à l'absorption spécifique de l'échantillon. L'appareil compare automatiquement le rapport des intensités. L'avantage de ce type d'appareil est d'éliminer pratiquement les problèmes liés à l'intensité des lampes, à la sensibilité de la cellule. Le réglage du zéro effectué à une longueur d'onde est valable pour toutes les autres, ce qui permet l'enregistrement automatique des spectres. Les mesures sont faites par comparaison.



**Figure (4.4) : Principe du spectrophotomètre UV-visible double faisceau.**

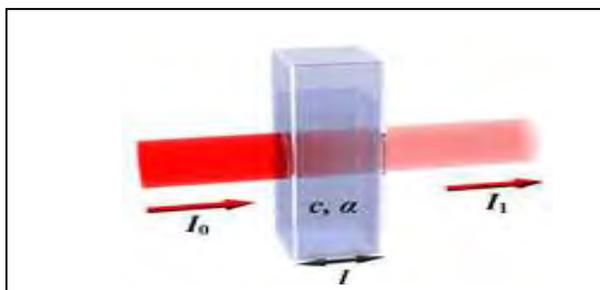
Les mesures d'absorption du rayonnement ultraviolet et visible sont très utilisées dans l'analyse quantitative d'un grand nombre d'espèces inorganiques et organiques

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de la transmittance  $T$  ou de l'absorbance  $A$  de solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à  $l$ .

**Tableau 4.4 : Termes et symboles importants utilisés dans les mesures d'absorption [84]**

Terme et symbole	Définition	Autre nom et symbole
Puissance rayonnante $P, P_0$	Énergie du rayonnement incident sur une aire unitaire d'un détecteur par seconde	Intensité rayonnante $I, I_0$
Absorbance $A$	$\text{Log } P_0/P$	Densité optique $D, D_0$ ; extinction $E$
Transmittance $T'$	$P/P_0$	Transmission $T'$
Longueur du trajet d'absorption $b$	-	Chemin optique $l, d$
Concentration $C$	-	Molaire
Coefficient d'absorption $a$	$A/(bc)$	Coefficient d'extinction $k$
Coefficient d'absorption molaire $\epsilon$	$A/(bc)$	Coefficient d'extinction molaire

#### 4.6.3 Principe de la spectroscopie



**Figure (4.5) Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux ( $I_1 < I_0$ ) traversant un milieu d'épaisseur  $l$  avec une constante d'absorption  $\alpha$  et une concentration d'absorbants  $C$  [78].**

L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et la concentration, en solution, ou la pression partielle, en phase gazeuse, des espèces absorbantes [78].

#### 4.6.4 Applications de la méthode

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués : - Les solutions d'ions de métaux de transition peuvent être colorés (c'est-à-dire absorbent la lumière visible) car les électrons des atomes métalliques peuvent être excités d'un

état électronique à un autre. - Les composés organiques, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent aussi dans les régions visible et ultraviolette du spectre électromagnétique - Les complexes à transfert de charge donnent aussi des solutions colorées, mais ces couleurs sont parfois trop intenses pour être utilisées pour des mesures quantitatives.

- La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est directement proportionnelle à sa concentration. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Il est nécessaire de connaître la variabilité de l'absorbance avec cette concentration [64].

#### **4.6.5 Limite de validité de la spectrophotométrie**

Les facteurs énumérés ci dessous peuvent conditionner l'application de la loi de Beer-Lambert et ainsi limiter la validité de la spectrophotométrie [82]:

1. Le domaine de mesure idéal est pour les valeurs de T situées entre 20 et 60%.
2. Plusieurs aberrations optiques liées à la diffusion, la réflexion et la diffraction de la lumière peuvent fausser la mesure.
3. Les phénomènes de fluorescence ainsi que d'autres particularités chimiques liées aux espèces absorbantes peuvent interférer.
4. Plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau de lumière incident sera réfracté avec une valeur donnée. Cette tendance est normalement infime mais devient plus prononcée avec les hautes concentrations. Ainsi, la réfraction réduit l'intensité de la lumière transmise et l'instrument indique faussement une absorbance plus élevée. Généralement, ce phénomène peut être évité en travaillant avec des concentrations inférieures à 0,01 mol/L.

#### **4.7 Conclusion**

Il ne faut jamais oublier que des analyses ponctuelles ou exploratoires peuvent se faire à moindre coût et souvent plus rapidement par une méthode de titrage ou gravimétrique ne nécessitant qu'un minimum de préparation préalable de l'échantillon. Le recours à certaines méthodes instrumentales n'est tout à fait justifié que dans le cas d'analyses multiples. Le coût d'une analyse ne se limite pas à la durée réelle d'utilisation de l'appareil, il faut donc aussi tenir compte d'une partie des coûts d'entretien et du temps d'immobilisation [77].

## **Chapitre V**

### **Techniques de caractérisation des adsorbants**

#### **5.1 Introduction**

Ce chapitre présente la caractérisation quantitative, qualitative, et optique de trois adsorbants: le charbon actif, la bentonite, et le charbon issu des noyaux d'olive, traités thermiquement.

Ces adsorbants sont utilisés pour la purification de l'acide phosphorique contaminé par des cations métalliques tels que le cuivre, le cadmium et le zinc, présents avec des concentrations initiales proches de celles données par la roche de phosphate d'Algérie.

La caractérisation de ces solides contribue à mieux comprendre et interpréter les résultats issus de l'étude cinétique et de la détermination des isothermes du processus d'adsorption compétitive des éléments considérés.

Les différentes analyses ont été réalisées au laboratoire de l'ingénierie des procédés de l'environnement de l'université de Constantine (LIPE) et en partie au laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'université des sciences et technologies de Lille (USTL), considérant les trois adsorbants avant et après adsorption.

#### **5.2 Caractérisation des supports avant et après adsorption**

##### **5.2.1 Préparation des adsorbants**

Les caractérisations concernent les trois supports : le charbon actif, la bentonite, et le charbon issu des noyaux d'olive, après traitement thermique. Le charbon actif est utilisé sous sa forme activée.

Les noyaux d'olive sont simplement lavés, séchés, et carbonisés à 300°C pendant 1h dans un four de type Heraeus instruments.

La bentonite de Maghnia utilisée dans cette étude est manufacturée par Bental (E.N.O.F) et est de type sodique de couleur blanche. Elle est utilisée généralement dans les travaux de forage, elle est calcinée à 300°C pendant 1h.

### 5.2.2 Préparation des solides après adsorption compétitive

A une solution mère d'acide phosphorique (1M) contaminée compétitivement par du Cu, Cd, Zn, des concentrations générées de la composition de roche de phosphate algérienne de 26, 11, 87, respectivement, est ajouté 1 g/l de support.

La suspension résultante du mélange est agitée avec une vitesse 500 tpm à la température ambiante. L'analyse des filtrats est effectuée par Absorption atomique pour le dosage des métaux lourds.

Les supports chargés après adsorption sont aussi soumis aux analyses suivantes:

### 5.3 Méthodes quantitatives

#### 5.3.1 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires concernant les supports ont été réalisées au Centre National de la Recherche Scientifique. Service Central d'analyse, Solaize (France). Les résultats sont montrés dans le tableau suivant:

**Tableau 5.1 : Analyse élémentaire des supports**

Support	Eléments présents (%)						
	C	Al	N	H	Na	O	Mg
CAI	61.49	-	3.16	-	-	17.39	-
CNO	72.86	-	-	4.18	-	13.44	-
Bentonite	-	6.49	-	-	0.11	-	1.38

Les résultats montrent que les compositions des surfaces du charbon actif industriel et du charbon issu des noyaux d'olives comportent majoritairement du carbone et de l'oxygène, représentant ainsi la structure classique de charbon. Ceci traduit une bonne pyrolyse de ces deux adsorbants. On trouve aussi de l'oxygène à des pourcentages massiques 17.39, et 13.44 %

respectivement, suggérant l'existence des groupements C-O ou C=O. Enfin des traces de N et H sont aussi présentes.

Pour la bentonite de l'aluminium est présent avec un pourcentage massique de 6.49%, accompagné de traces de Na et Mg. Généralement le type d'argile peut être déterminé par le calcul du rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  où pour la bentonite de Maghnia, il est de 3.78 indiquant une montmorillonite [13]. Au vu de la prépondérance du pourcentage de sodium sur celui du calcium, ceci suggère que cette dernière est de type sodique, avec donc le sodium comme cation échangeable majoritaire. Elle a un fort pouvoir d'adsorption et de gonflement, ce qui permet d'augmenter son volume initial, ainsi que la porosité qui atteint la valeur de  $310.1 \text{ mm}^3/\text{g}$ , comparativement à la valeur initiale de  $156.7 \text{ mm}^3/\text{g}$ .

Par contre les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques [14].

### **5.3.2 La mesure de la surface spécifique (BET)**

La surface spécifique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents, qui interviennent dans des processus basés sur le transfert de matière. Différentes méthodes de mesure de cette surface spécifique existent, mais la technique de BET s'est avérée la plus fiable et est devenue une procédure standard [91].

#### **5.3.2a Calcul de la surface spécifique**

Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir où la surface du solide est représentée par un nombre de sites bien définis qui sont occupés progressivement avec l'augmentation de la quantité de gaz présent dans la chambre d'analyse jusqu'à la formation d'une monocouche de gaz où il n'y aura plus de sites vacants. L'exploitation des données expérimentales en vue de l'application de l'équation de Langmuir peut être exprimée selon l'expression suivante [1]:

$$P/V = 1/b \cdot v_m + P/v_m \quad (5.1)$$

Les valeurs de  $b$  et  $v_m$  sont calculées graphiquement à partir du tracé de la droite correspondante. La valeur  $v_m$  représente le volume de gaz adsorbé quand tous les sites sont occupés (monocouche) et  $b$  le rapport des vitesses d'adsorption et de désorption du gaz pour le système considéré.  $P$  est la pression et  $V$  le volume total de gaz.

### 5.3.2b Résultats de BET

Les analyses concernant la mesure de la surface spécifique ont été réalisées pour le charbon issu des noyaux d'olives, au laboratoire de chimie macromoléculaire de l'université des sciences et technologie de Lille, pour les deux autres adsorbants (charbon actif industriel et bentonite) les valeurs sont disponibles dans la littérature, comme le montre le tableau suivant:

**Tableau 5.2 : Résultats BET**

Support	CAI	CNO	Bentonite
pH	7.53	6.89	9.7
S (m <sup>2</sup> /g)	1000 [91]	4,33	872 [112]

Les valeurs indiquent l'existence de macrospores sur la surface des trois adsorbants et montrent que les surfaces spécifiques du charbon actif industriel et de la bentonite sont beaucoup plus importantes que celle du charbon issu des noyaux d'olives.

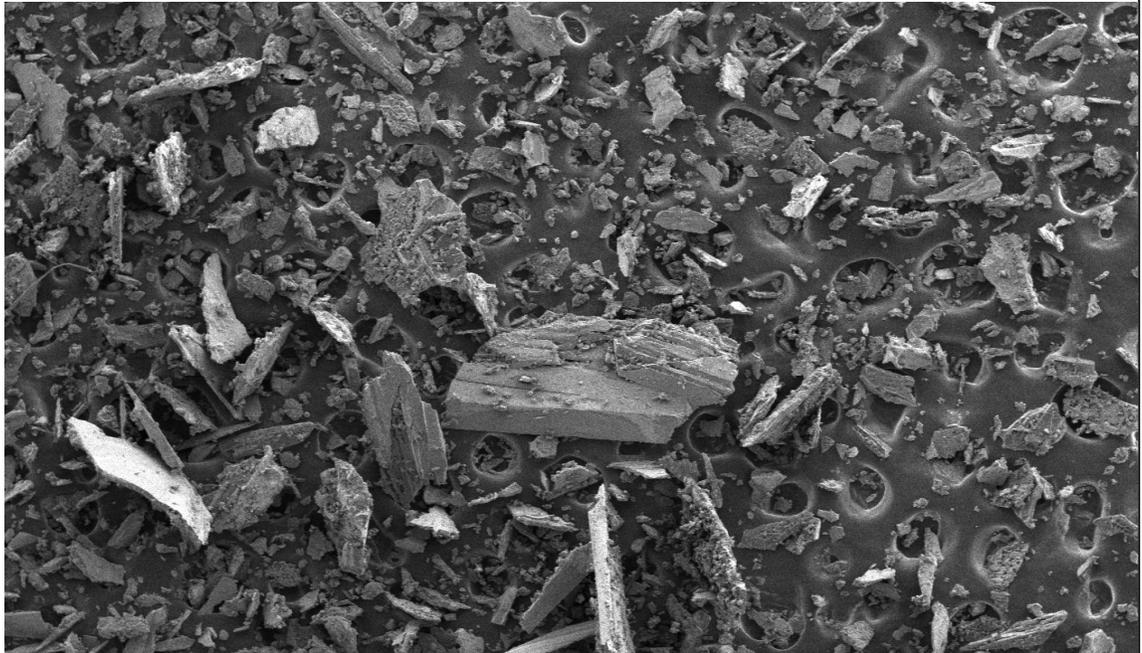
Pour la mesure du pH, on a agité 5 g d'adsorbant avec 100 ml d'eau distillée pendant 5 minutes. Après une heure de repos, mesurer le pH du liquide surnageant, nous avons utilisé un pH-mètre digital de laboratoire pH 212 HANNA équipé d'une électrode combinée (Bioblock Scientific). On remarque que Les bentonites sodiques calciques activées ont un pH nettement alcalin (9.7). Pour les deux charbons : CAI et CNO le pH est de (7.53 et 6.89) respectivement. Le pH des suspensions des adsorbants est un indicateur de la présence des cations échangeables.

**En annexe 3 le détail de l'analyse de BET du CNO est mis.**

## 5.4 Méthode qualitative

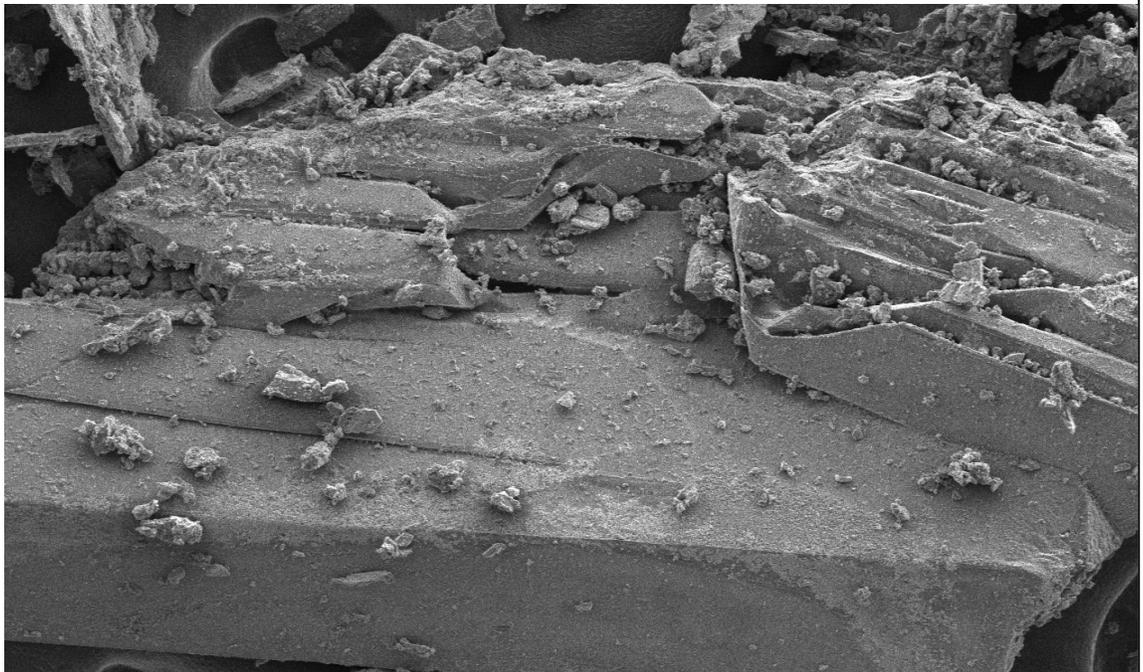
### 5.4.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Les images montrant la morphologie du charbon issu des noyaux d'olives, données par le MEB sont montrées comme suit :



olive1 5.0kV 13.7mm x30 SE(M)

1.00mm



olive1 5.0kV 13.8mm x150 SE(M)

300um

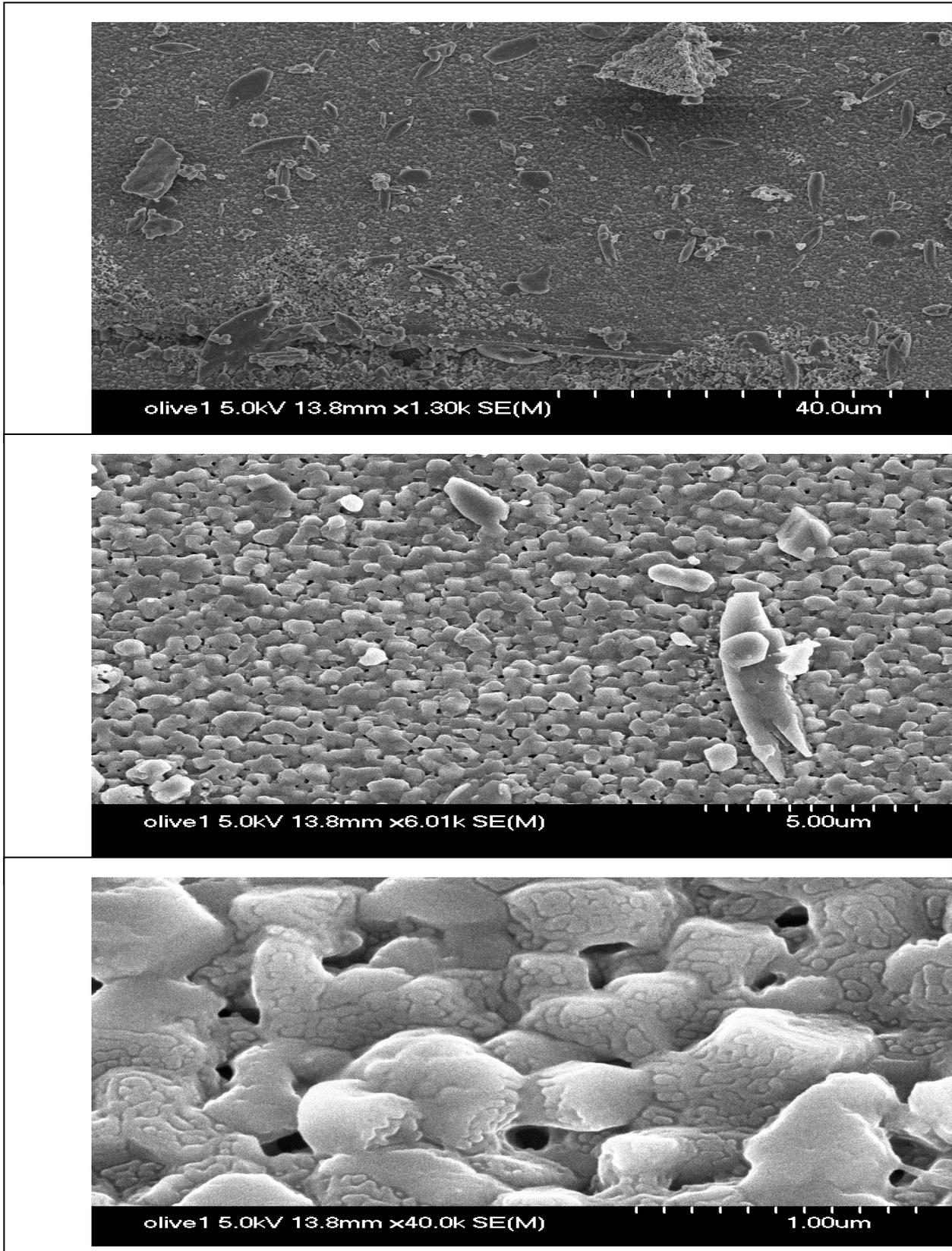


Figure (5.1) : Planches de photographies du CNO

Les observations au microscope électronique à balayage ci-dessus montrent pour le CNO:

- des grandes particules aux formes plutôt régulières pour les deux premières planches (agrandissement 1 mm et 300 µm)
- une porosité peu développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité, ainsi que des macro fractures et une multitude de fines particules attachées pour les trois dernières planches (agrandissement 40, 5, 1 µm).

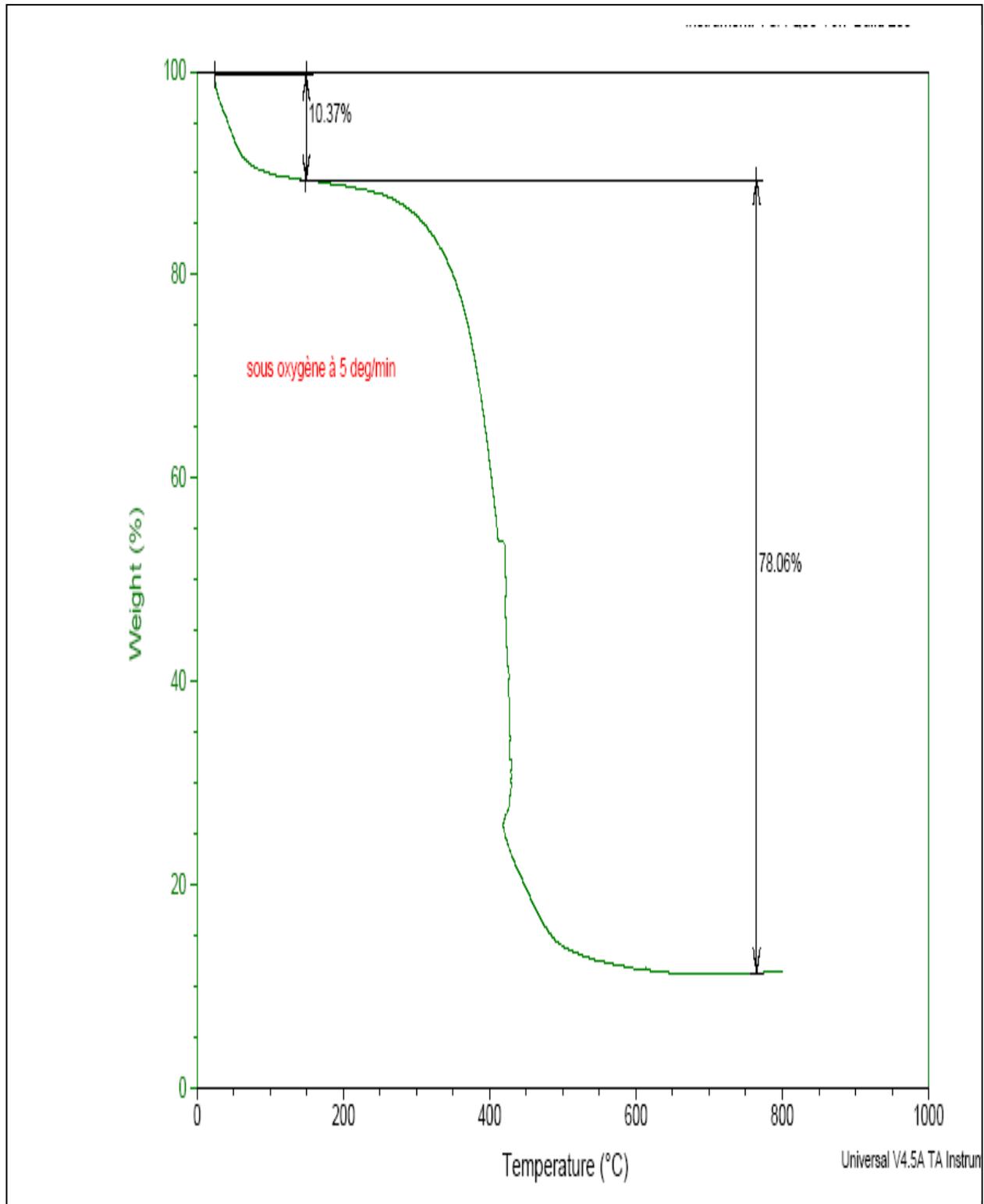
#### 5.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Les courbes de variations de masse sont souvent similaires, par contre leurs dérivées montrent l'ampleur de ces variations [85]. L'analyse thermique est beaucoup utilisée pour étudier la décomposition thermique des adsorbants. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température. Pour comprendre le comportement des adsorbants et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. L'analyse ATG est faite dans les laboratoires de *UMR* à l'université Sciences et Technologies de Lille. La marque d'appareil est (TGA – Q 50 V6.7/Build 203) qui est présentée sur la figure suivante :

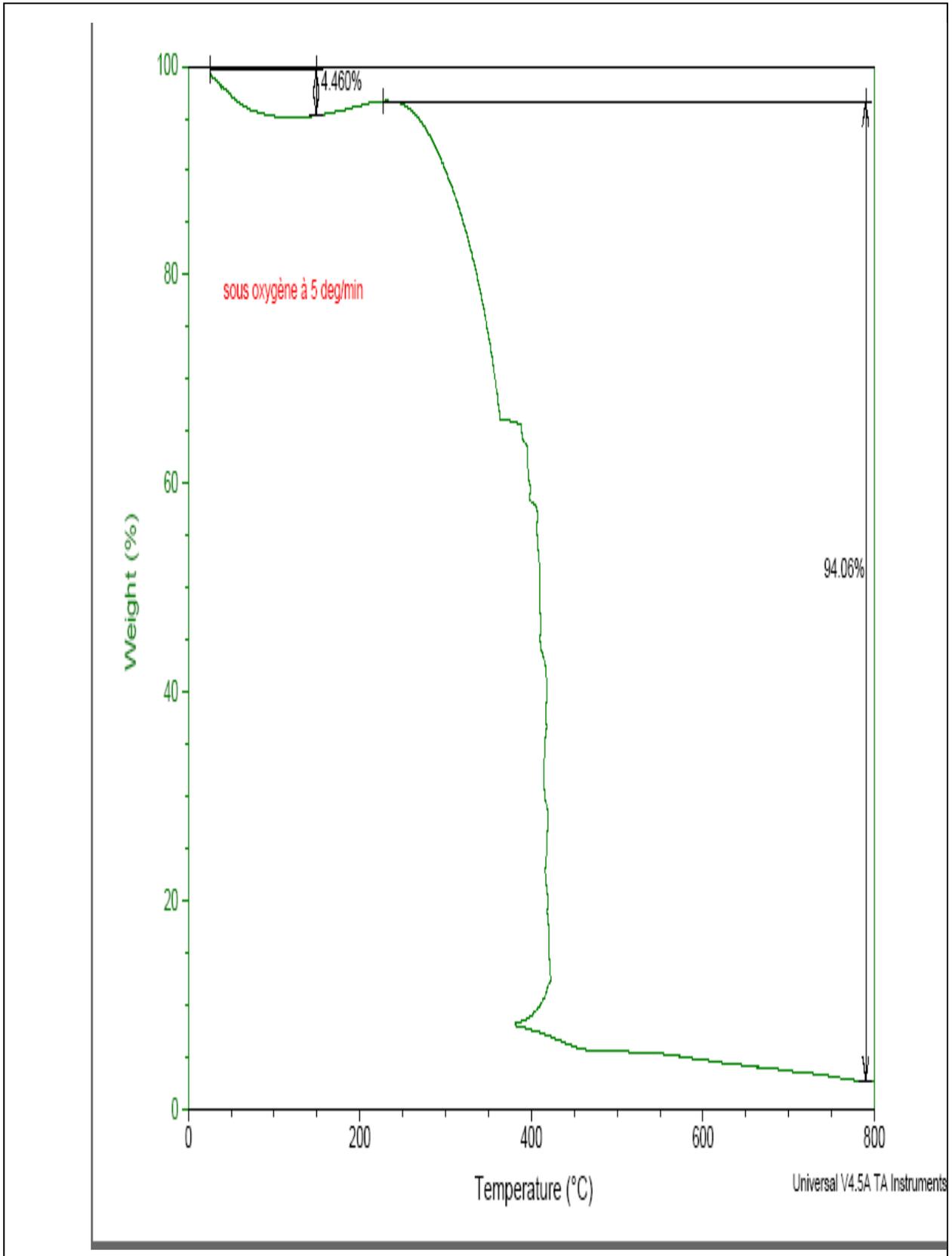


**Figure (5.2) : Appareil ATG (TGA – Q 50 V6.7/Build 203) utilisée**

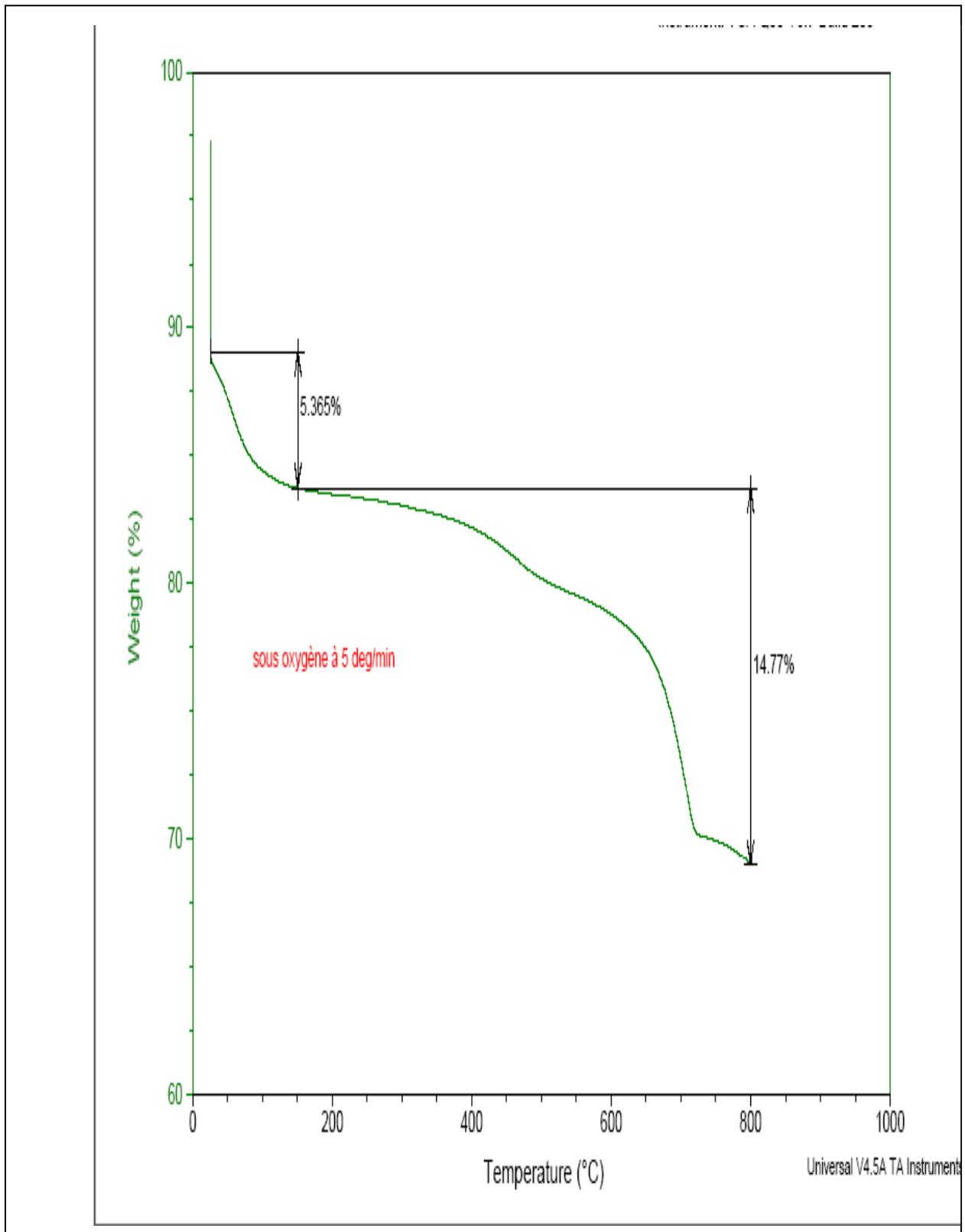
Les résultats de l'analyse thermique (ATG) pour les trois adsorbants : charbon actif, charbon issu des noyaux d'olive, et la bentonite sont présentés sur les figures suivantes :



**Figure (5.3) : Thermo grammes pour le charbon actif**



**Figure (5.4) : Thermo grammes pour charbon issu des noyaux d'olives**



**Figure (5.5) : Thermo grammes pour la bentonite**

D'après la littérature, la décomposition des diverses fonctions oxygénées de surface s'opère dans des domaines de température assez différents, si bien que le suivi de la perte en masse des adsorbants en fonction de la température peut donner une idée de leurs proportions respectives. Ces mesures ont été faites sous atmosphère d'azote pour éviter la combustion des adsorbants. L'observation des thermo grammes des trois adsorbants montré dans les figures (5.2, 5.3 et 5.4), présentent deux intervalles de décomposition : le premier est situé entre 25 et 150 °C ou il ya une désorption des molécules d'eau adsorbées à la surface des adsorbants donc au taux d'humidité du matériau, le deuxième entre 150 et 800°C ou il ya une perte de masse plus importante due à la décomposition de la phase organique présente à la surface des adsorbants.

- Les courbes ATG donnent les résultats regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 5.3 : Résultats ATG des trois supports**

<b>Résultats</b>	<b>Perte de masse sous oxygène à 5 °C/min</b>		
<b>Domaine de température</b>	25°C-150°C	150°C-800°C	Poids initial (mg)
<b>CAI</b>	10.37%	78.06%	10.7860
<b>CNO</b>	4.460%	94.06%	18.5290
<b>Bentonite</b>	5.365%	14.77%	54.3430

Les propriétés thermiques des trois adsorbants sont étudiées en utilisant l'appareil ATG (TGA – Q 50 V6.7/Build 203). L'analyse thermographique (ATG) est effectuée dans l'intervalle de température de 25 à 800 °C sous l'air avec un débit de chauffage de 5°C/min dans des creuses en alumine. D'après le tableau 5.3 on remarque qu'à partir de 25°C les échantillons des trois adsorbants commencent à se décomposer et à la température 800°C les pourcentages de décomposition sont : 78,06; 94,06; et 14,77 % pour le CAI, CNO, et la bentonite respectivement (donc 21,94 ; 5,94 ; 85,23 % des poids sont resté sans décomposition respectivement). Ces résultats sont très importants du fait que les deux charbons CAI et CNO sont moins stable thermiquement que la bentonite qui ne perd pas trop de poids aux températures élevées.

## **5.5 Méthodes spectroscopiques**

### **5.5.1 Analyse IR**

Afin d'identifier les groupements fonctionnels pour les différents supports utilisés, des analyses d'infra rouge (IR) ont été réalisées selon le protocole expérimental suivant:

- Mélanger 100 mg de bromure de potassium (KBr) avec 1 mg d'échantillon à analyser bien écrasé. On utilise le KBr puisque: il est transparent jusqu'à  $400\text{ cm}^{-1}$  (pas de bande), il est hygroscopique et il forme des pastilles transparentes à haute pression.
- Le mélange est mis dans la pastilleuse et est soumis à la presse; La pastille est mise dans le lecteur de l'appareil IR et est analysée en faisant une lecture sous vide pour avoir est la référence.
  - Pour la confirmation des analyses des deux charbons: CAI et CNO, la méthode ATR a été utilisée où il s'suffit de changer le matériel de l'IR puis caler l'appareil sous vide (référence) pour mettre l'échantillon dans le creux, puis appuyer en vérifiant en même temps la force de Gauge. L'analyse IR a été réalisée au laboratoire de *UMR* à l'université Sciences et Technologies de Lille par la méthode des pastilles KBr et ATR pour la bentonite et la méthode ATR pour les deux charbons : CAI et CNO, en utilisant le spectromètre IR (Perkin Elmer Spectrumone-FT-IR Spectrometer) représenté sur la figure suivante :



**Figure (5.6) : Appareil IR**

La pastilleuse utilisée est montrée sur la figure suivante :



**Figure (5.7) : Pastilleuse (Perkin-Elmer)**

L'analyse IR est faite pour les trois adsorbants avant et après adsorption, les résultats sont présentés sur les figures suivantes:

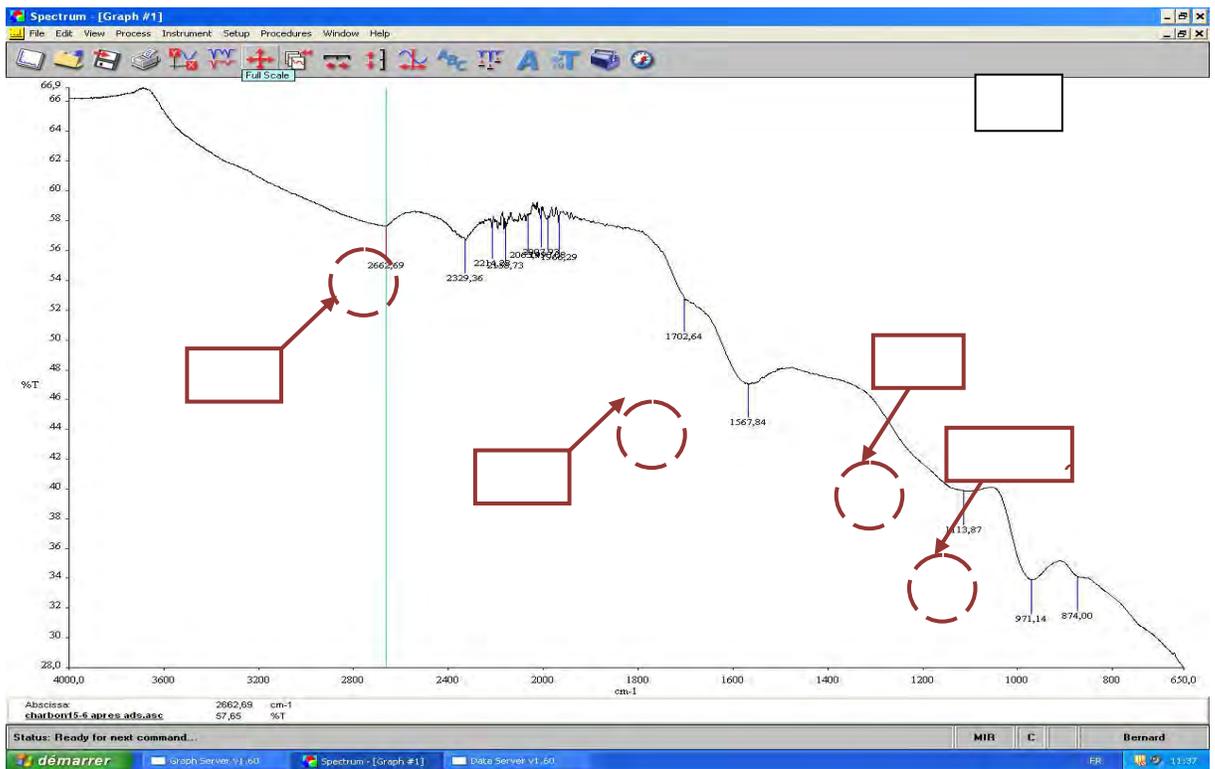
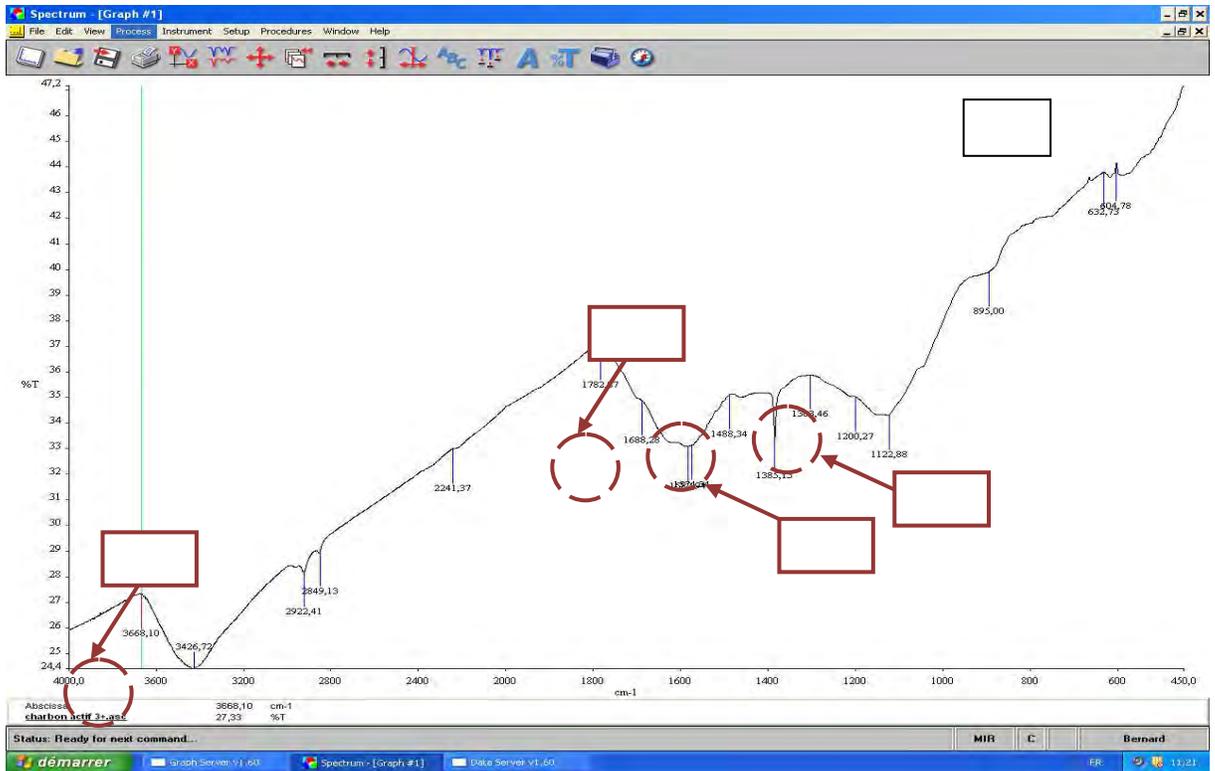


Figure (5.8) : Spectres IR avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour le CAI

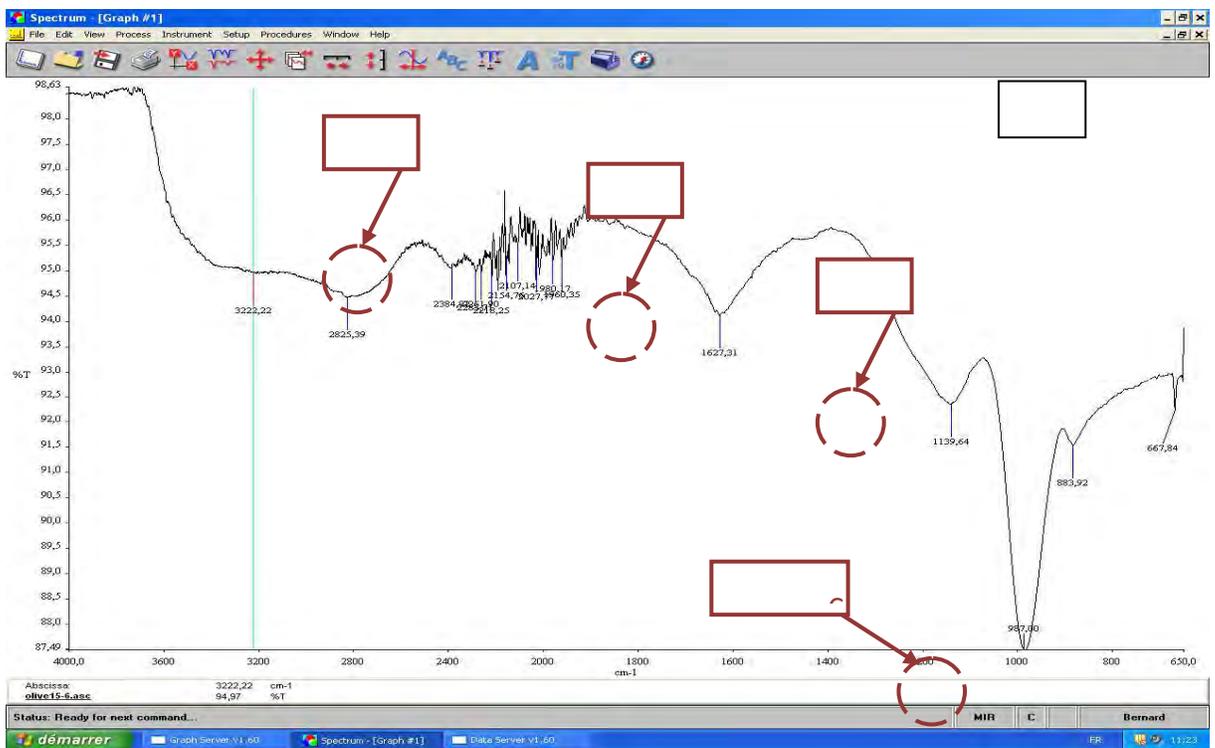
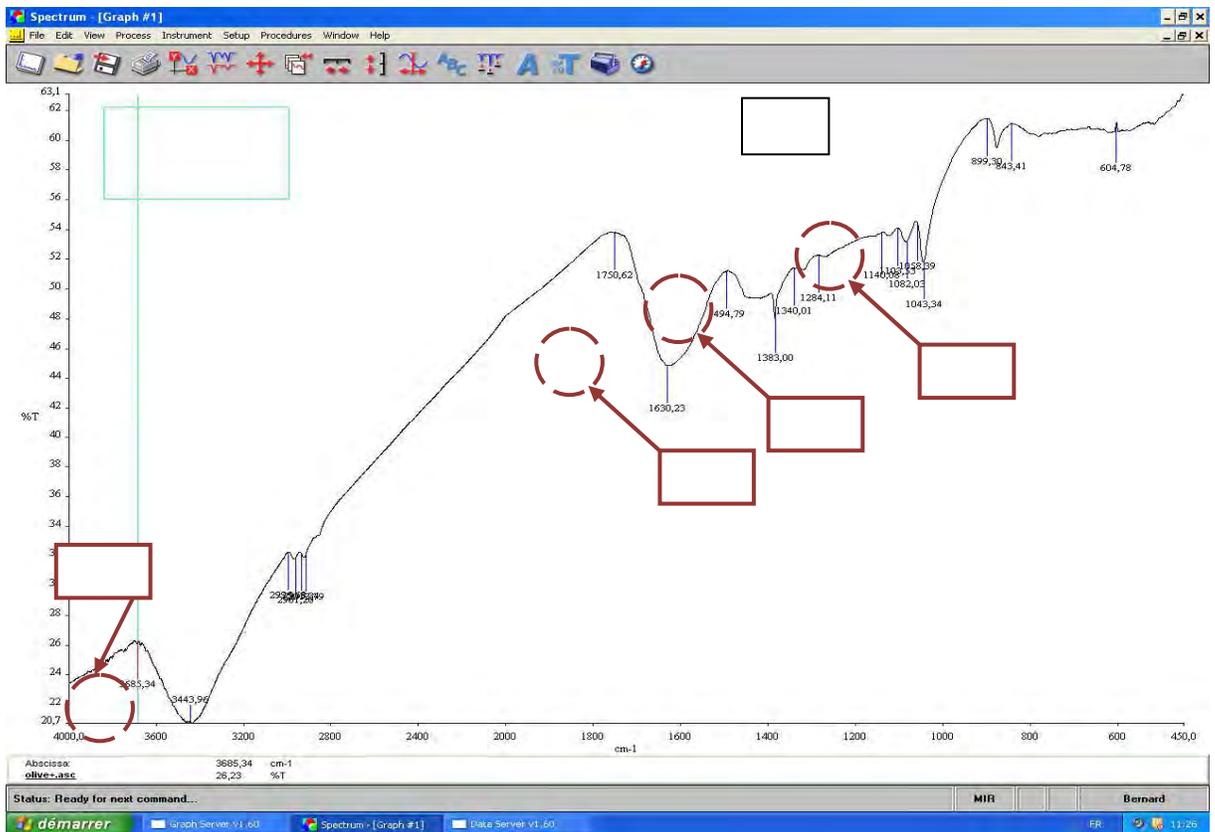
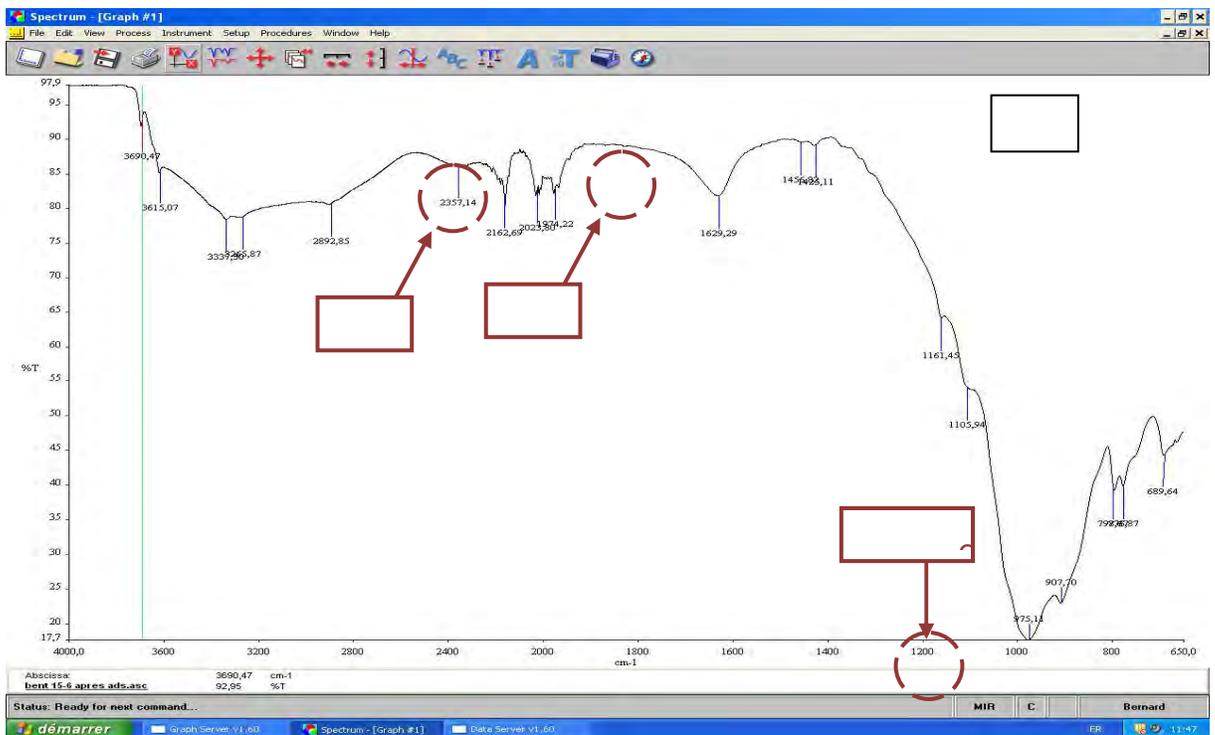
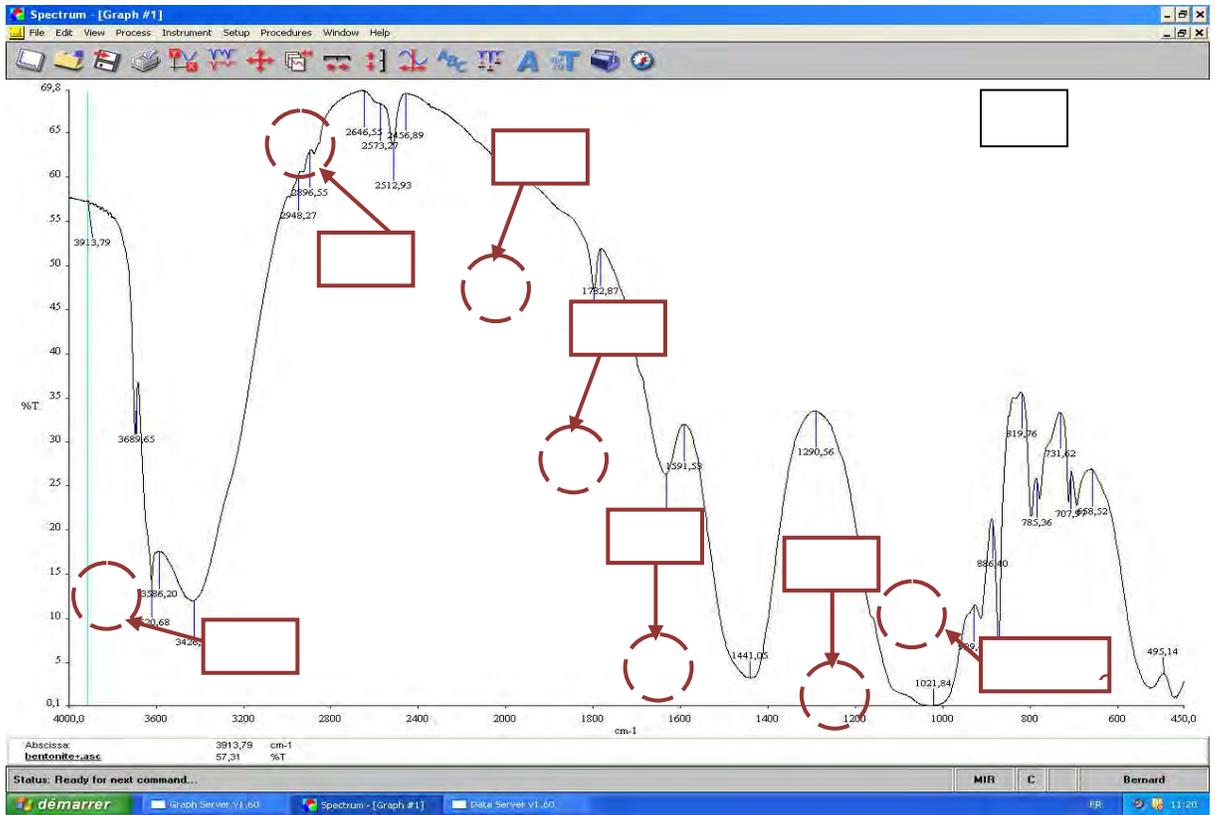


Figure (5.9) : Spectres IR avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour le CNO



**Figure (5.10) : Spectres IR avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour la bentonite**

Suivant les tableaux des absorptions caractéristiques des groupements fonctionnels [86, 87] les résultats des attributions des bandes IR des trois supports sont regroupés comme suit :

**Tableau 5.4 : Attributions des bandes IR des trois supports**

Support	Fréquence $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )		Différence	Assignment
	Avant adsorption	Après adsorption		
CAI	-	971.14	-	C=C-H
	1122.88	1113.87	9,01	C-O
	1385.15	-	-	C-H
	1584	1567.84	16,16	C=C
	-	2329.36	-	C≡C
	3426.72	-	-	OH
CNO	-	987	-	C=C-H
	1043.34	1139.64	96,3	C-O
	1383	-	-	C-H
	1630.23	1627.31	2,92	C=C
	-	2384.97	-	C≡C
	3443.96	-	-	OH
Bentonite	875.65	975.11	99,46	C=C-H
	1021.84	-	-	C-O
	1441.05	-	-	C-H
	1632.38	1629.29	3,09	C=C
	1797.91	-	-	CO
	-	2162.69	-	C≡C
	2512.93	-	-	C-H
	3426.72	-	-	OH

Pour l'analyse d'un spectre infrarouge, généralement, il est divisé en deux sections: la section de droite ( $< 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) est appelé "empreinte digitale" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes à des formes variées. La section de gauche ( $> 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de groupements fonctionnels. Il est souvent inutile d'analyser de façon très approfondie les absorptions CH vers  $3000 \text{ cm}^{-1}$  puisque pratiquement tous les composés organiques ont des absorptions dans cette région [87]. D'après le tableau 5.4 ci-dessus, il peut être noté que: Pour le CAI et le CNO: la présence des fonctions CO (alcool) et C=C (alcane) avant et après adsorption où il y a aussi une modification sur les surfaces des deux adsorbants, avec l'apparition des fonctions C=C-H, C≡C (alcyne) et la disparition des fonctions

CH (composé aliphatique) et OH (phénol); Pour la bentonite: la présence des fonctions C=C-H, C=C, OH avant et après adsorption où la surface est modifiée avec l'apparition de la fonction C≡C et la disparition des fonctions CO, OH et CH. Donc il peut être conclu que les fonctions qui sont présentes avant et après adsorption ne sont pas responsables de l'attraction des cations de métaux lourds, contrairement aux fonctions qui sont présentes et puis disparaissent après adsorption, et sont donc impliquées dans le processus soit par le biais de complexation chimique ou par les forces physiques de van der Waals.

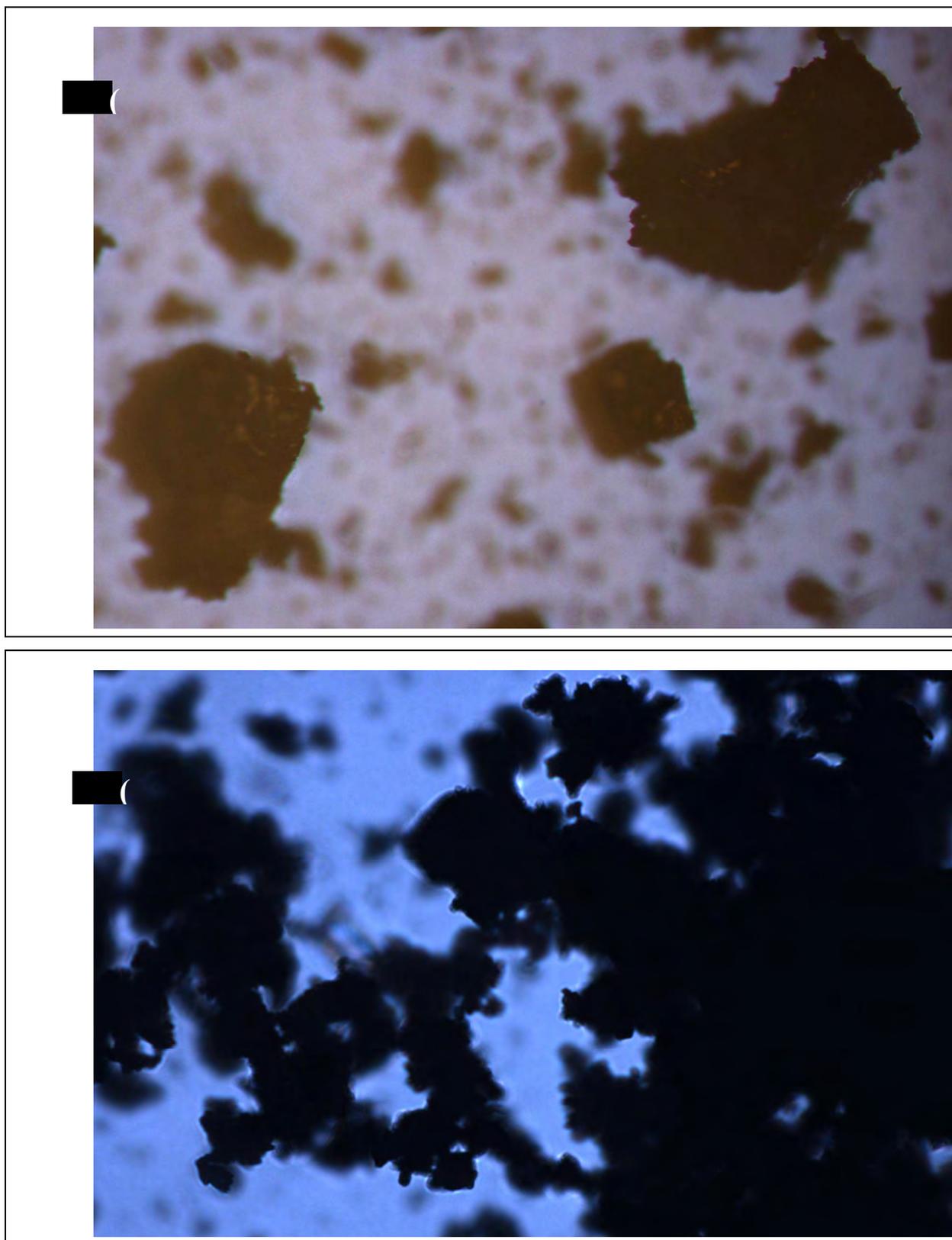
### 5.5.2 Analyse de microscopie optique

Le microscope optique se base sur les lentilles pour obtenir une image agrandie de l'échantillon à observer. On peut faire un microscope simplifié avec deux lentilles convergentes. L'objet à observer est placé devant la première lentille appelée « objectif ». Si l'objet est au-delà de la distance focale, cela forme une image réelle inversée et de taille différente ; l'image est plus grande que l'objet si celui-ci est située à une distance inférieure au double de la distance focale de l'objectif. La deuxième lentille est l'oculaire : elle est positionnée de sorte que l'image soit dans son plan focal. Une analyse par microscopie optique a aussi été réalisée selon les étapes suivantes: Mettre l'échantillon (poudre de préférence) entre deux plaquettes ; et les mettre sur le microscope ; Faire le balayage des plaquettes dans tous les directions jusqu'à l'obtention d'une image clair ; modifier l'image en réglant l'intensité de lumière puis faire agrandir l'image (x5 ; x20 et x50) ; L'analyse Microscopie optique est réalisée au laboratoire de *UMR* à l'université Sciences et Technologies de Lille, utilisant un microscope optique (Olympus –BX41) montré sur la figure suivante :

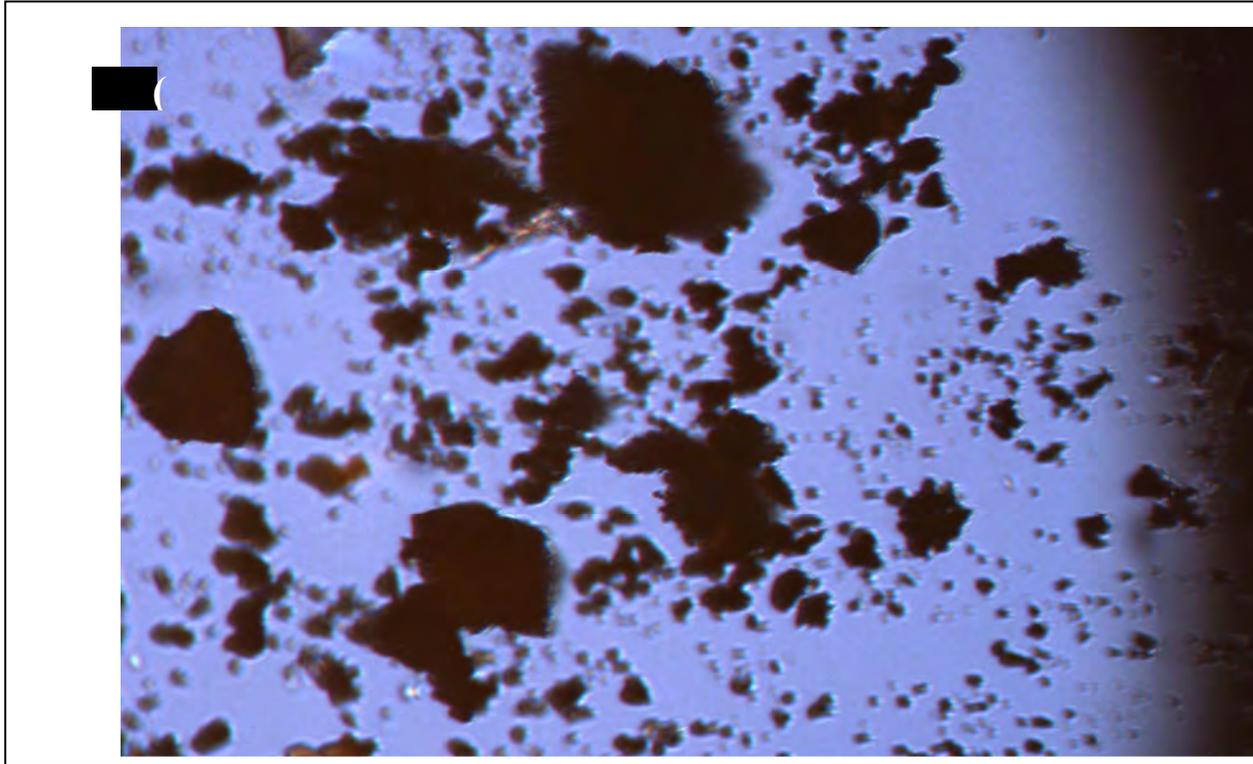


**Figure (5.11) : Microscopie optique (OLYMPUS –BX41 ) utilisée**

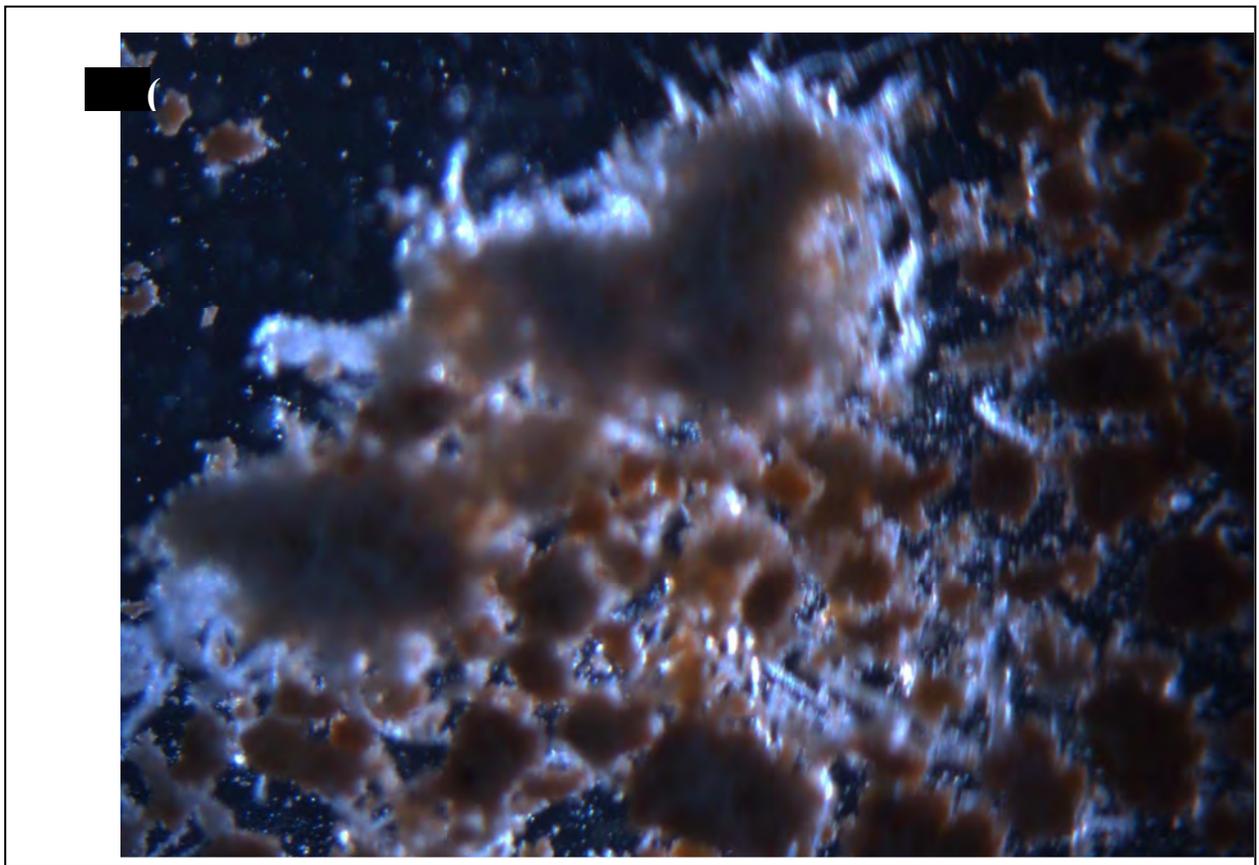
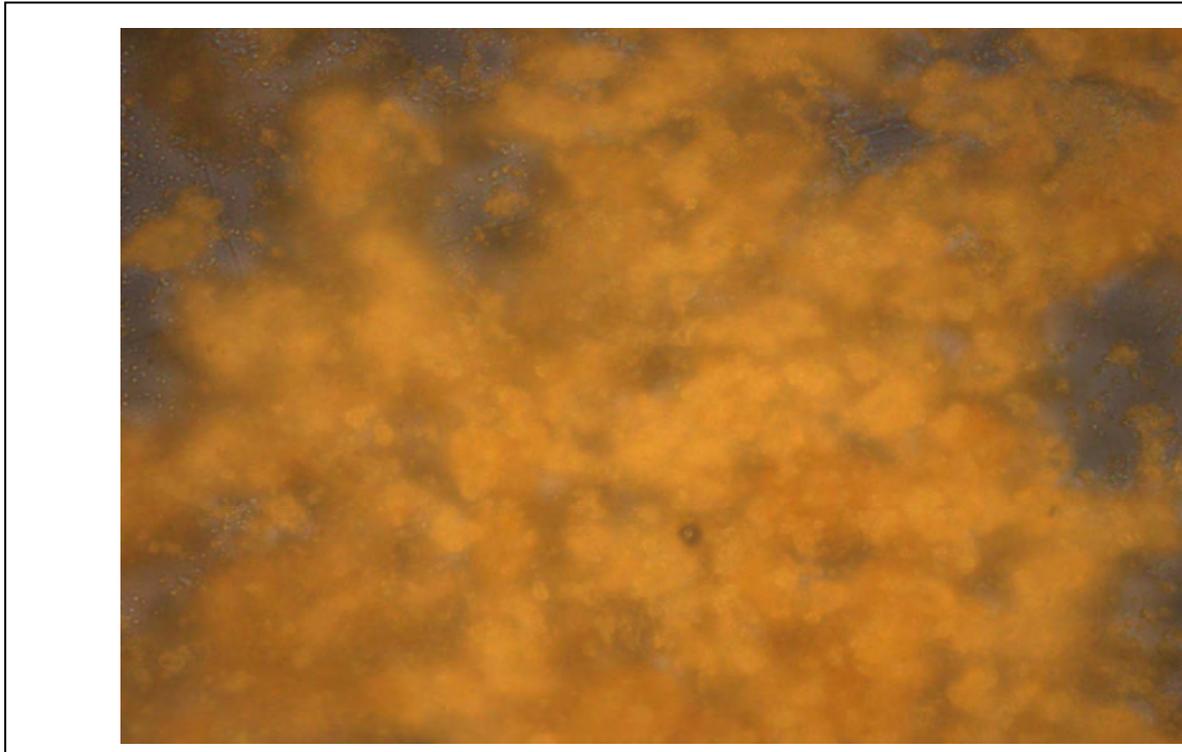
Les résultats obtenus pour les trois adsorbants avant et après adsorption sont présentés sur les figures suivantes :



**Figure (5.12) : Photographies réalisées par microscopie optique avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour le CAI ( x 50)**



**Figure (5.13) : Photographies réalisées par microscopie optique avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour le CNO ( x 50)**



**Figure (5.14) : Photographies réalisées par microscopie optique avant (a) et après (b) adsorption compétitive pour la bentonite ( x 50)**

Lors des observations des échantillons, l'œil observe une image « à l'infini », donc en relâchant les muscles chargés de l'accommodation, ce qui représente un meilleur confort visuel. Il s'agit d'un système centré dioptrique, composé en partie de doublets pour en corriger certaines desaberrations optiques. Les Photographies (5.12, 13, et 14) sont 50 fois agrandies, montrent que les trois adsorbants ont une surface irrégulière et poreuse, ce qui indique une grande surface, confirmant les résultats obtenus par BET. D'un autre côté les photos réalisées par microscopie optique montrent la différence entre la structure des adsorbants avant et après adsorption ainsi que le dépôt clair des impuretés sur la surface ce qui donnant des indications sur la diffusion externe des adsorbats.

## **5.6 Conclusion**

Le travail de caractérisation réalisé pour les trois adsorbants a permis de mesurer expérimentalement les capacités de rétention du CAI, des CNO et de la bentonite. La caractérisation de ces supports par différentes méthodes d'analyse a permis surtout la compréhension et l'interprétation du processus d'adsorption compétitive des éléments (Cu, Cd, Zn) présents dans l'acide phosphorique, par comparaison, dans certains cas, des surfaces avant et après adsorption.

L'analyse élémentaire a montré la présence des éléments de carbone, hydrogène, azote, et oxygène dans les supports ce qui influe sur la structure et leurs propriétés de liaison avec les adsorbats. Les résultats de la BET, confirment la grande capacité d'adsorption du CAI et de la bentonite par rapport au CNO.

Pour l'analyse IR, une différence des bandes caractéristiques avant et après adsorption, est bien notée où selon leurs intensités et attribution, les fonctions qui sont responsables de la rétention des métaux lourds ont pu être identifiées, en se basant aussi sur leurs disparitions après adsorption. L'ATG a montré que les trois adsorbants se dégradent en deux temps, cette perte de masse correspond à l'humidité volatilisée et aux molécules organiques résiduelles présentes dans ces supports. La bentonite s'est montrée plus stable que les charbons CAI et CNO. Les photographies réalisées par le MEB (pour le CNO) et par le microscope optique avant et après adsorption compétitive pour les trois adsorbants a montré une porosité assez développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité et un dépôt d'adsorbats sur la surface, donnant une idée sur la diffusion externe des polluants.

## Chapitre VI

### Résultats expérimentaux et discussion

#### 6.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales effectuées concernant la purification de l'acide phosphorique, par éliminations des polluants organiques et inorganiques. Les résultats concernant l'effet de certains paramètres opératoires sont aussi présentés et discutés. La première partie concerne les résultats expérimentaux de purification du  $H_3PO_4$  en éliminant le Di-n-Butyl Phtalate (DBP), tandis que la deuxième, concerne l'élimination des cations du cuivre, cadmium, et du zinc. La technique d'adsorption est testée dans les deux parties utilisant les trois adsorbants: le charbon actif industriel (CAI), la bentonite, et le charbon issu des noyaux d'olives (CNO). Dans chaque partie sont présentés les résultats concernant l'effet des paramètres opératoires tels que le temps de contact, concentration initiale du polluant et celle de l'acide phosphorique, la vitesse d'agitation, le rapport solide / liquide, la température et le pH sur la capacité d'adsorption des trois supports solides. Finalement sont donnés les résultats concernant l'identification des isothermes d'adsorption ainsi que ceux issus de l'étude cinétique. Les paramètres optimaux sont déterminés par rapport à la meilleure capacité d'adsorption qui peut être calculée selon l'expression suivante [71]:

$$q = \frac{(C_0 - C)}{r_{sl}} \quad (6.1)$$

Avec  $q$  la capacité d'adsorption (mg de polluant/g d'adsorbant),  $C_0$ ,  $C$  les concentrations initiale et finale d'adsorbat respectivement (mg/l), ( $r_{sl}=m/V$ ).  $m$  la masse d'adsorbant (g),  $V$  le volume de solution (l) et  $r_{sl}$  le rapport solide /liquide (g/l)

La troisième partie concerne l'étude de l'adsorption compétitive.

➤ Il est important de discuter le problème qui se pose toujours par rapport au phénomène réel qui se manifeste lors de l'élimination des polluants entre la précipitation ou l'adsorption. Suivant l'étude de [1] la précipitation des métaux en milieu acide phosphorique, débute de  $[H_3PO_4]=5.5M$  seulement synthétique et une température de 60 à 80 °C et en présence d'autres espèces susceptibles de jouer un rôle d'interférence. Ceci peut s'expliquer par le fait que la

stabilité du complexe augmente avec la concentration en acide. Et donc dans notre cas c'est seulement l'adsorption qui aura lieu.

➤ **La procédure expérimentale est montrée en détail dans l'annexe 4.**

## 6.2 Elimination du DBP

Le Di-n-Butyl Phtalate (DBP) est une matière organique présente initialement dans l'acide phosphorique avec une concentration de 50 à 400 mg/l [3]. Les résultats obtenus par le biais des essais expérimentaux afin d'éliminer le DBP sont donnés et discutés comme suit :

### 6.2.1 Effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique sur la capacité d'adsorption

La figure 6.1a montre les résultats concernant l'effet de la concentration initiale de l'acide phosphorique où il peut être constaté que la capacité croît puis décroît, avec l'accroissement de la concentration initiale. Cependant elle varie dans l'ordre charbon actif (CAI) > bentonite > charbon issu des noyaux d'olives (CNO). Cependant pour les trois adsorbants la plus grande capacité de rétention est obtenue à la même concentration de 1 M de l'acide. Cette valeur est considérée comme optimale pour la suite des expériences.

La figure 6.1b montre l'effet du pH qui joue un rôle important dans le phénomène de rétention, et qui décroît assez rapidement puis plus lentement avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide phosphorique.

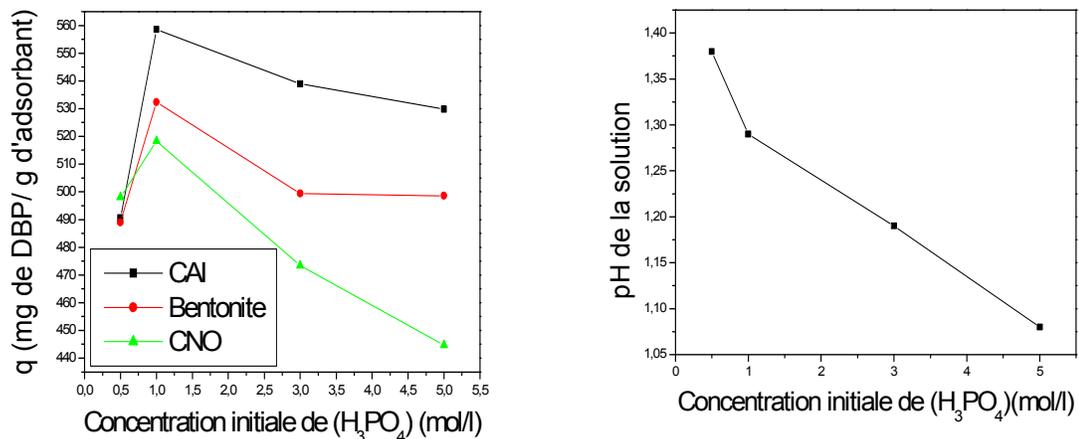


Figure (6.1) Effet de la concentration initiale de  $H_3PO_4$  sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique (A), et sur le pH de la solution contaminée (B), ( $C_0=300$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $dp=0.5$  mm)

Les résultats présentés sur la figure 6.1 montrent que les valeurs de la capacité de rétention du DBP sont moindres pour les faibles valeurs de pH correspondant aux concentrations élevées de  $H_3PO_4$  où par exemple pour  $[H_3PO_4]=5M$ , le pH prend la valeur de 1.08. Ceci peut être expliqué par la concentration assez élevée des ions  $H^+$  en solution, ce qui induit une compétition entre les  $H^+$  et les molécules du DBP pour les sites libres de la surface de l'adsorbant, plutôt favorable aux ions  $H^+$ . La surface acquiert une charge positive induisant des répulsions électrostatiques entre les molécules du DBP et la surface. Pour des concentrations d'acide phosphorique plus faibles, le pH augmente d'où la diminution des ions  $H^+$  et une compétition plus faible de ces derniers pour les sites vacants, en faveur d'une plus grande rétention des molécules de DBP.

Ces résultats sont en bon accord avec la théorie : (Le pH isoélectrique de la molécule permet l'adsorption optimum [111])

### 6.2.2 Effet du temps de contact

La figure 6.2 montre l'effet du temps de contact sur la capacité de rétention de DBP présent dans l'acide phosphorique pour une concentration initiale  $C_0=50$  mg/l (concentration minimale de la présence de DBP dans le  $H_3PO_4$  [3]) et un rapport solide- liquide  $r = 0.5$  g/l (choisi arbitrairement), et ceci pour les trois types d'adsorbants: le CAI, la bentonite et le CNO.

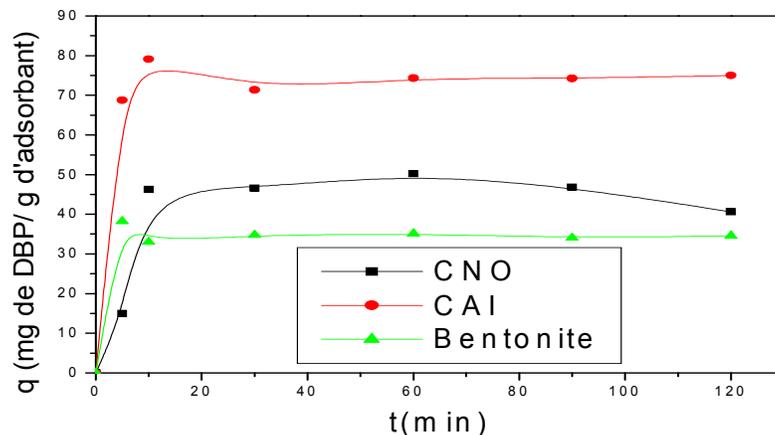


Figure (6.2) : Effet du temps de contact sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique ( $C_0=50$  mg/l,  $V_a = 500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

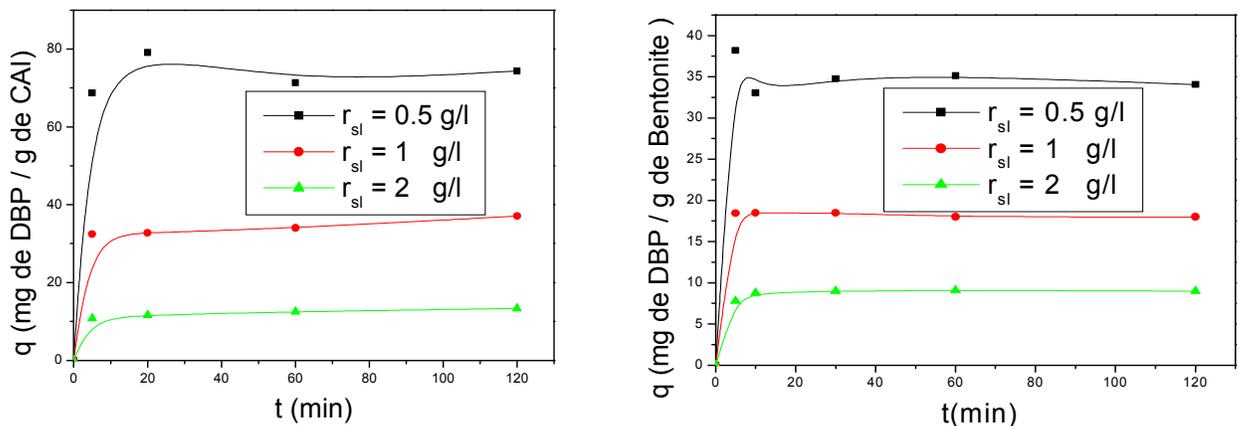
La figure 6.2 montre la même forme d'une courbe de saturation pour les trois courbes correspondantes aux trois adsorbants où les paliers sont atteints pour un temps d'équilibre de près de 20 minutes qui délimite les deux étapes distinctes suivantes: Une première étape variant entre 0 et 20 minutes assez rapide pouvant être expliquée par la grande disponibilité des sites actifs libres au début du processus.

Une deuxième partie allant de 20 à 120 min, beaucoup plus lente dû au fait que les pratiquement tous les sites sont occupés, d'où une capacité de rétention constante montrée par un palier qui correspond à l'équilibre qui est pratiquement atteint juste après 20 min. Les résultats montrent que le charbon actif est le meilleur adsorbant dû à une bonne activation industrielle et une plus grande surface spécifique montrant l'existence d'une adsorption spécifique qui est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. Les sites exercent des forces importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.

On remarque aussi que les résultats de rétention du DBP sur les trois adsorbants est meilleur dans l'ordre suivant : CAI > CNO > Bentonite, malgré que la surface du CNO est beaucoup faible par rapport a celle de la bentonite, cela est du a la structure chimique de la bentonite et du DBP.

### 6.2.3 Effet du rapport solide- liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide - liquide la quantité de support a été variée, gardant le volume de la solution fixe.



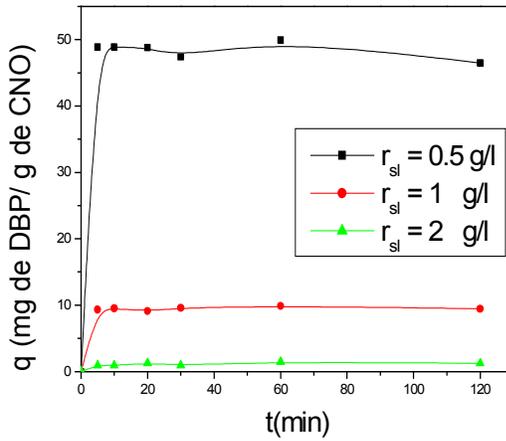


Figure (6.3) : Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ( $C_0=50$  mg/l,  $V_a = 500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

Les résultats représentés sur la figure 6.4 montrent que pour une faible valeur de ( $r=0.5$  g/l) la capacité d'adsorption du DBP est maximale et pour des valeurs de  $r$  élevés la capacité d'adsorption du DBP diminue d'une façon remarquable à des faibles valeurs, ce qui est prouvé par la figure suivante qui représente l'effet du rapport solide /liquide sur la quantité adsorbée du DBP dans l'acide phosphorique

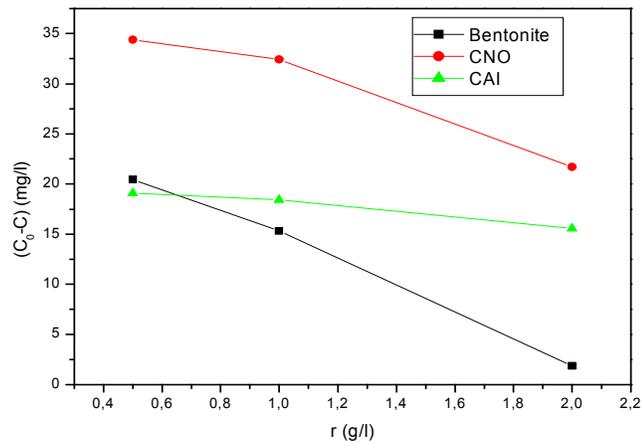


Figure (6.4) : Effet du rapport solide /liquide sur la quantité adsorbée du DBP dans l'acide phosphorique, ( $C_0=50$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

A des grandes valeurs de  $r$  on constate qu'il ya une saturation des adsorbants d'où l'explication des faibles valeurs de quantités adsorbés ( $C_0-C$ ) de DBP. Ces résultats suggèrent d'utiliser une valeur de  $r$  égale à 0.5 g/l pour les autres essais.

Même remarque concernant la comparaison de rétention de DBP entre adsorbants, le CAI donne une meilleure purification d'acide phosphorique.

#### 6.2.4 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation qui est un paramètre important dans les phénomènes de transfert vu qu'il contribue à assurer un contact intime entre les deux phases. Par conséquent pour étudier son effet sur la capacité d'adsorption du DBP, sa valeur a été soumise à des variations et ce pour la même concentration initiale du polluant, utilisant le charbon actif, la bentonite et les noyaux d'olive comme supports; les résultats sont montrés sur la figure 6.5 suivante:

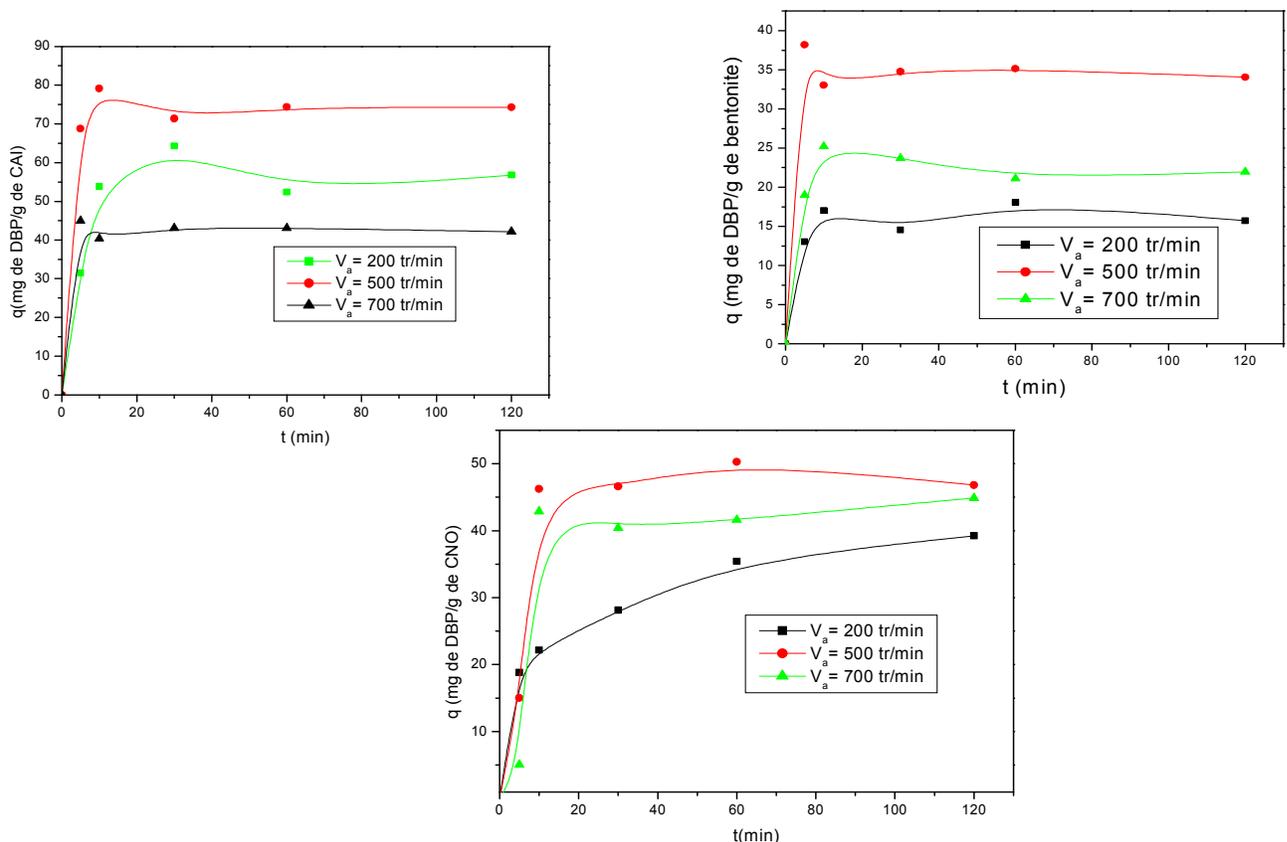


Figure (6.5) Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ( $C_0 = 50$  mg/l,  $r_{sl} = 0.5$  g/l,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.28$ ,  $dp = 0.5$  mm)

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption du DBP augmente progressivement avec la vitesse d'agitation, jusqu' à atteinte du palier de saturation. En effet les courbes de la figure (6.5) concernant les vitesses 200, 500 et 700 tr/m (valeurs faible, moyenne et forte) sont éloignées les unes aux autres et la courbe correspondant à 500 tr/m donne des meilleurs résultats. Par contre l'augmentation de la vitesse d'agitation au-delà de cette valeur agit défavorablement sur la rétention du polluant organique par le support, ce qui signifie qu'avec une vitesse de 700 tr/min la capacité d'adsorption diminue d'une façon remarquable pour les trois supports utilisés. Cela peut être expliqué par le fait qu'une grande vitesse d'agitation entraîne un dépôt d'une quantité importante d'adsorbant qui s'accumule sur les parois intérieur du réacteur. Il peut donc être déduit qu'à moyenne vitesse d'agitation la rétention est mieux favorisée, comme confirmé par la figure 6.6 suivante qui exprime le rendement en fonction de la vitesse d'agitation:

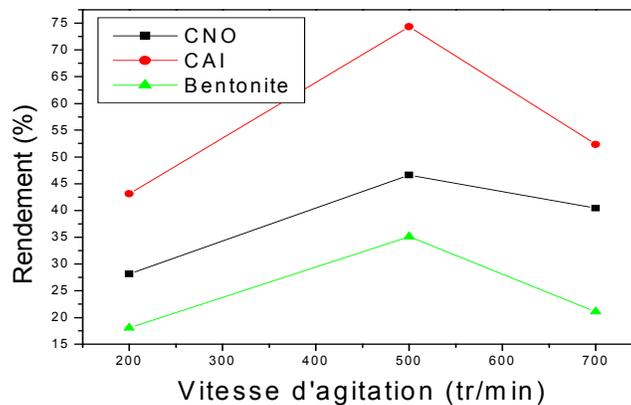


Figure (6.6) Effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption du DBP dans l'acide phosphorique ( $C_0=50$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

Suite à ces résultats la vitesse d'agitation optimale recommandée pour les autres essais est de 500 tr/m. Même remarque concernant la comparaison de rétention de DBP entre adsorbants, le CAI donne une meilleure purification d'acide phosphorique.

Pour le cas du charbon actif on remarque une désorption à partir de 30 minutes, c'est le cas d'une adsorption négative (les molécules vont de la surface adsorbante vers la solution).

### 6.2.5 Effet de la concentration initiale de DBP

La figure 6.7 montre l'effet de la concentration initiale de DBP présent dans l'acide phosphorique pour un rapport solide- liquide égal à 0.5 g/l, et cela pour trois types de supports : le charbon actif, la bentonite et le charbon issu des noyaux d'olive.

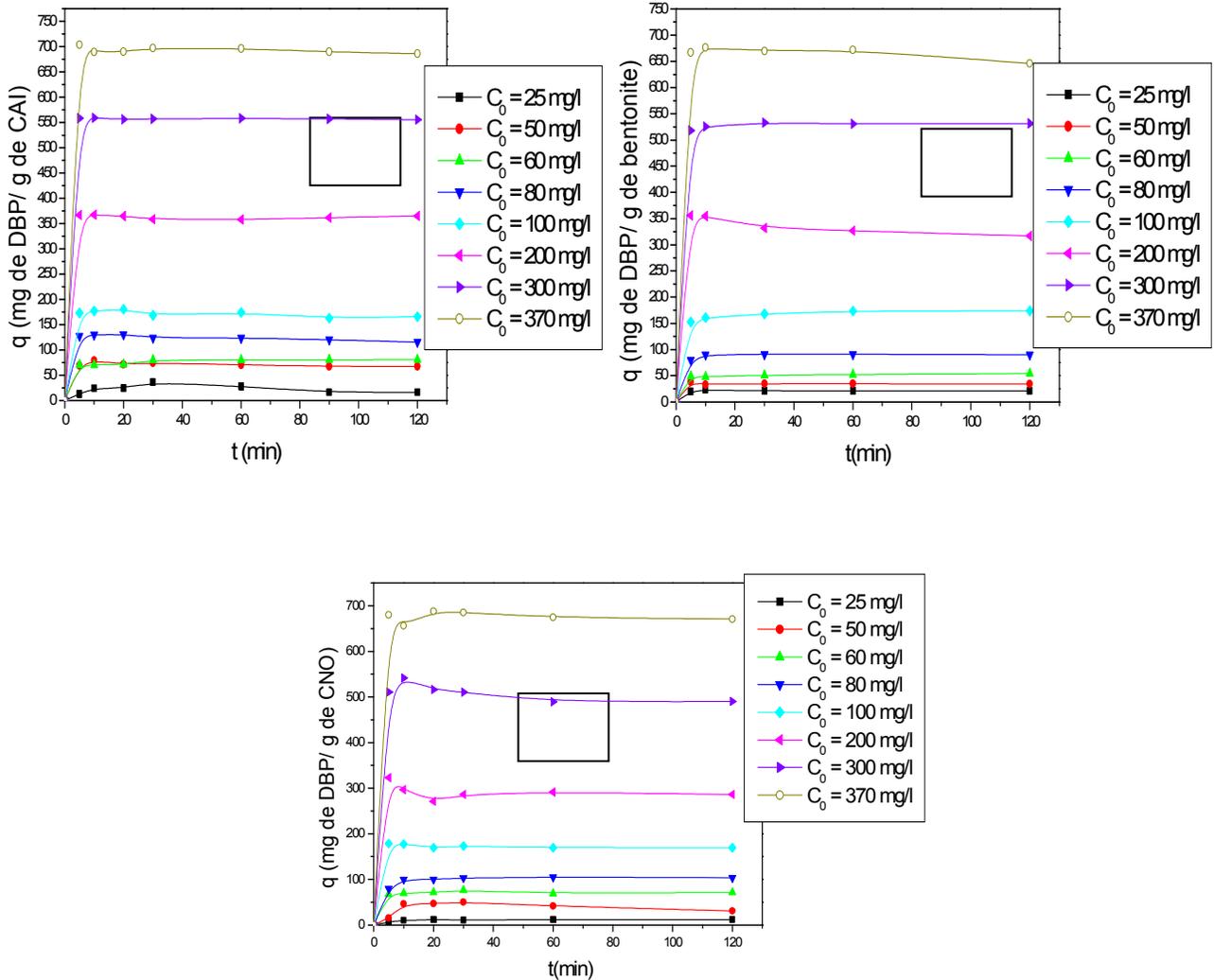


Figure (6.7) : Effet de la concentration initiale sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ( $V_a = 500 \text{ tr/m}$ ,  $r_{sl} = 0.5 \text{ g/l}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.28$ ,  $d_p = 0.5 \text{ mm}$ )

Les résultats montrent que la concentration initiale du DBP a une influence importante sur la capacité de rétention où il peut être noté qu'une augmentation de la concentration initiale du polluant organique entraîne une augmentation considérable de la capacité. Ceci peut être

expliqué par l'augmentation du gradient de concentration. La capacité augmente de 21 à 646 mg/g quand la concentration du polluant augmente de 25 à 370 mg/l. Les résultats montrent aussi que le processus d'adsorption est relativement rapide vu qu'une grande proportion de DBP est adsorbée durant moins de 10 minutes. Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement les molécules de DBP atteignent la couche limite pour diffuser à travers la surface de l'adsorbant et finalement diffuser à l'intérieur de la structure poreuse de l'adsorbant, et donc le phénomène met plus de temps de contact.

Les courbes montrées dans la figure 6.7 sont assez éloignées l'une de l'autre, indiquant que les supports renferment assez de sites vacants prêts à être occupés. Donc la concentration de DBP peut être augmentée jusqu'à l'obtention des courbes assez proches.

Il faut noter que le choix d'une concentration initiale de DBP égale à 370 mg/l a été dicté par le fait que des résultats sont rapportés dans la littérature par Mellah et al [23] pour la même valeur utilisant trois terres filtrantes différentes (Kieselguhr, Célite, Terre décolorante) pour purifier du H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> produit par Rhône- Poulenc, d'où la possibilité de faire une comparaison comme montré par le tableau suivant:

**Tableau 6.1 : Comparaison par rapport à la concentration initiale du DBP**

Concentration initiale de DBP (mg/l)	Concentration finale dans la solution de l'acide phosphorique						
	Résultats de ce travail après 120 minutes (mg/l)			Résultats de l'article [23] (mg/l)			H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> TRP[23]
	Bentonite	CAI	CNO	Kieselguhr	Célite	Terre décolorante	
<b>370</b>	34,029	21,34	28,80	<b>10,05</b>	<b>5,97</b>	<b>7,10</b>	-

TRP : Technique Rhône- Poulenc

Les résultats montrent que les adsorbants utilisés par A. Mellah et al [23] sont plus efficaces que ceux utilisés dans le présent travail. Cependant ceci peut être dû au traitement et /ou aux paramètres opératoires qui pourraient être différentes puisqu'aucune indication n'est donnée par les auteurs [23].

Donc on conclue qu'après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température : isothermes d'adsorption.

### 6.2.6 Effet de la température

La figure 6.8 montre l'effet de la température de DBP présent dans l'acide phosphorique pour un rapport solide- liquide égal à 0.5 g/l, et cela pour trois types de supports : le charbon actif, la bentonite et le charbon issu des noyaux d'olive.

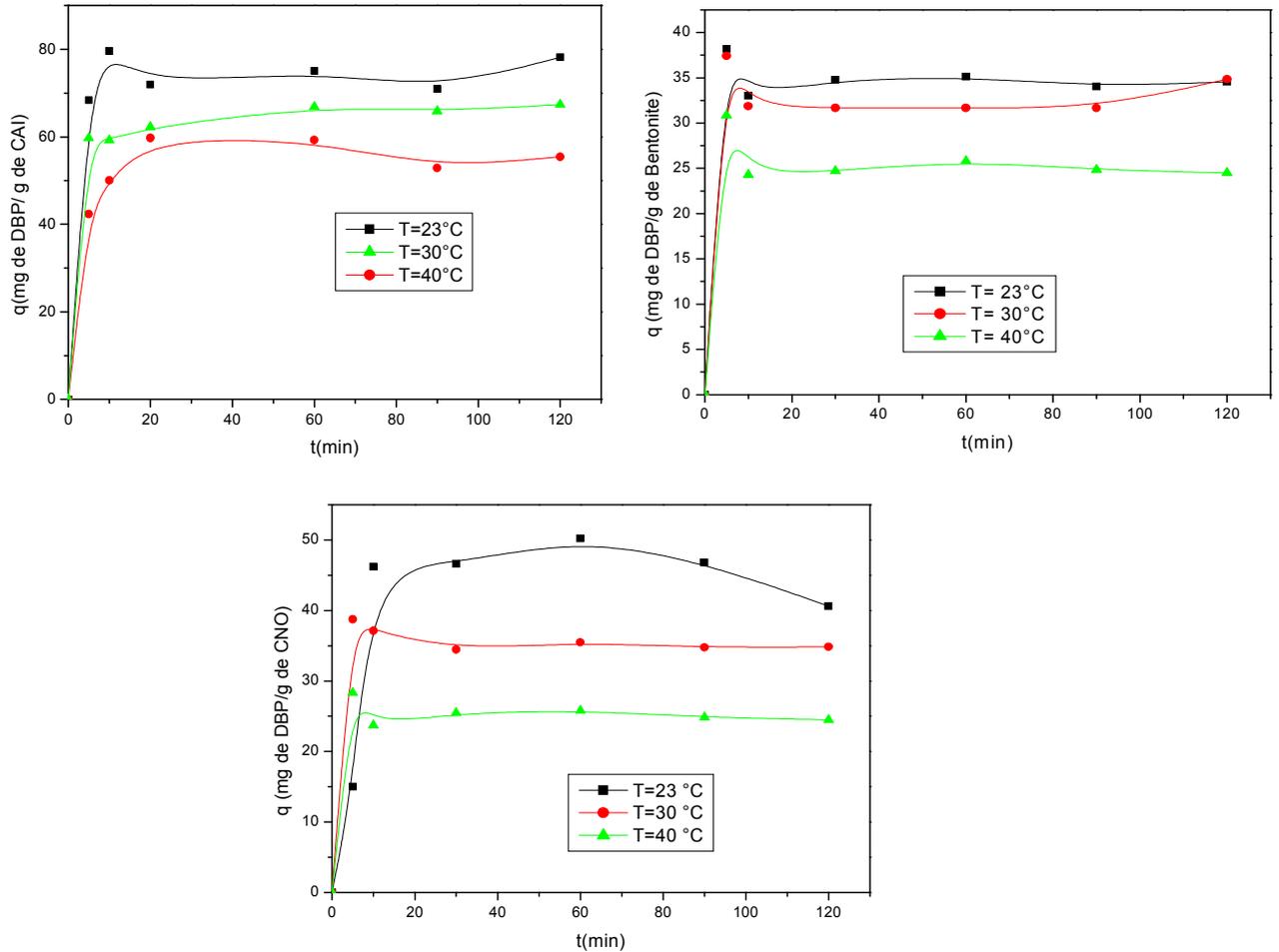


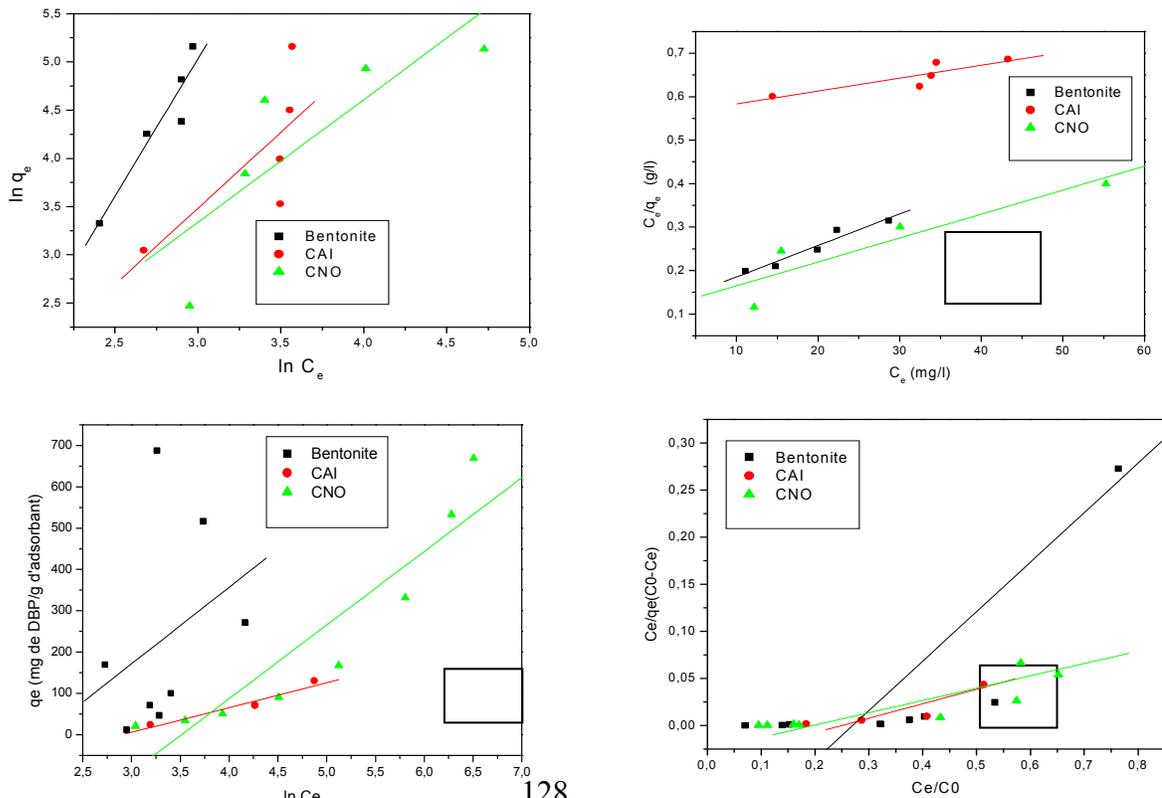
Figure (6.8) Effet de la température sur la rétention de DBP dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO ( $C_0 = 50$  mg/l,  $V_a = 500$  tr/m,  $r_{sl} = 0.5$  g/l, pH=1.28,  $dp = 0.5$  mm)

Les expériences sont faites à l'aide d'un agitateur spécifique à sonde de marque (STUART) où la température est fixée automatiquement tout au long de l'expérience. Les valeurs de température considérées sont 23°C (température ambiante), 30 et 40°C (ces valeurs n'ont aucune incidence sur la structure de l'acide phosphorique). Il est observé que la capacité

d'adsorption diminue quand la température augmente, et ce pour les trois adsorbants. Cela peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la température fournit de l'énergie thermique qui peut donner lieu à une désorption. Une température élevée favorise la mobilité du polluant et donc possibilité de désorption. Toujours pour le charbon actif on remarque qu'il est le meilleur adsorbant dans le cas de rétention du DBP et qu'il présente une désorption à partir de 30 minutes comme trouvé dans l'étude de la vitesse d'agitation. Ce résultat est en bon accord avec la théorie (L'adsorption est un phénomène exothermique. Elle diminue si la température augmente [111]).

### 6.2.7 Les isothermes d'équilibre

Dans la présente étude, cinq modèles d'isotherme d'adsorption: Langmuir, Freundlich, Temkin, DR et BET ont été testés pour décrire le processus d'adsorption. Afin d'avoir les isothermes d'adsorption, la concentration initiale du DBP est variée pour un temps d'équilibre de 120 minutes. Les résultats sont représentés sur les figures 6.9 suivantes : L'exploitation des isothermes relatives aux lois des modèles d'isothermes permet de constater que ces lois peuvent décrire de façon satisfaisante l'adsorption des DBP sur les adsorbants testés ou le pH de la solution et la force ionique sont constants et la concentration de l'adsorbat ionique est la seule variable.



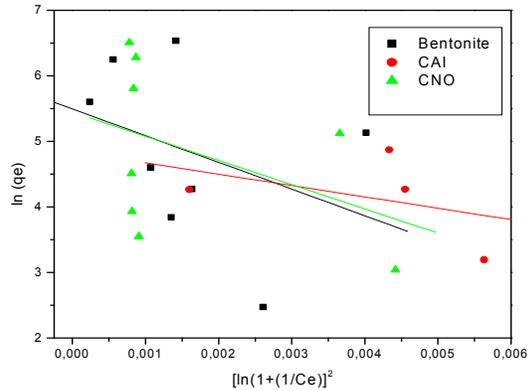


Figure (6.9) Linéarisation des isothermes du DBP sur les trois adsorbants :  
 (A) Freundlich (B) Langmuir, (C) Temkin; (D) BET (E) DR; ( $r_{sl}=0.5$  g/l,  $V_a=500$  tr/m,  
 $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

- Une caractérisation de l'équation de Langmuir est présentée sous forme d'un paramètre de séparation dimensionnel défini par [85]:

$$R_s = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (6.2)$$

- Les valeurs de  $R_s$  liées entre 0 et 1 présentent une adsorption favorable, celles supérieures à 1 présentent une adsorption in favorables, et celles égales à 1 signifient une adsorption linéaires, or pour  $R_s=0$ , l'adsorption est irréversible [85]. Les valeurs des constantes de ces modèles ainsi que celles des coefficients des ajustements linéaires apparaissent sur le tableau (6.2).

**Tableau 6.2 : Constantes des isothermes d'adsorption du DBP.**

Support	Langmuir				Freundlich		
	A[l/mg]	b[mg/g]	$R_s$	$R^2$	$K_t[(\text{mg/g})/(\text{l/mg})^n]$	1/n	$R^2$
CAI	138,12154	0,06416	0,12775-0,38402	0,94134	1,98612	0,92970	0,91905
Bentoni te	336,70033	0,00536	0,48562-0,88183	0,75077	3,17921	0,21200	0,67887
CNO	181,81818	0,05010	0,14018-0,44395	0,82215	0,61731	1,27302	0,64272

<i>Support</i>	Temkin			DR			BET		
	b' [(mol/J)/(g/mg)]	A'	R <sup>2</sup>	B <sub>0</sub> x10 <sup>5</sup>	X <sub>m</sub> [mg/g]	R <sup>2</sup>	K <sub>b</sub>	q <sub>m</sub> [mg/g]	R <sup>2</sup>
<b>CAI</b>	13,80883	0,1158	0,11437	6,7149	243,35712	0,13496	34,08834	0,14919	0,75068
<b>Bentonite</b>	41,10249	0,05459	0,72506	2,8557	127,26607	0,18059	8,04768	0,46031	0,61190
<b>CNO</b>	13,28641	0,03411	0,76091	6,0894	232,22111	0,18248	31,64499	0,12655	0,74874

Suivant les valeurs de R<sup>2</sup> on conclue que l'adsorption de DBP présent dans l'acide phosphorique suit le model de Langmuir où les expressions des isothermes du DBP sur les trois adsorbants sont montrées dans le tableau suivant :

**Tableau 6.3 : Les relations des isothermes du DBP sur les trois adsorbants**

<i>Support</i>	<b>CAI</b>	<b>Bentonite</b>	<b>CNO</b>
<b>Equation d'isotherme de DBP</b>	$q_e = \frac{(138,12154)(0,06)}{1 + 0,06416}$	$q_e = \frac{(336,70033)(0,005)}{1 + 0,00536}$	$q_e = \frac{(181,81818)(0,050)}{1 + 0,05010}$

Donc il peut être conclu que l'adsorption de DBP sur les trois supports, suit les hypothèses de Langmuir suivantes:

**a.** Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface des adsorbants; le nombre de sites du solide est fixe et chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par les adsorbants ;

**b.** Chacun de ces sites à la même affinité pour les impuretés en solution ;

**c.** L'adsorption est réversible, donc essentiellement physique (Liaisons de type Van Der Waals ou London), et conduit à un équilibre dynamique entre espèces libres et adsorbées;

d. L'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins; et la surface du solide est uniforme, c'est-à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique ; et il n'ya pas d'interactions entre les molécules adsorbées;

e. L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption

f. A l'équilibre, la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption. [85].

Les valeurs de  $R_s$  calculées dans le tableau (6.3) en utilisant l'équation (6.2) pour chaque adsorbant sont présentées sous formes d'intervalles impliquant les valeurs minimales et maximales de  $R_s$  (pour la concentration initiale maximale et minimale utilisées dans le présent travail : 370 et 25mg/l respectivement). Suivant les résultats de  $R_s$  qui sont tous entre 0 et 1 on conclue que l'adsorption est favorable. D'autre part on peut comparer les constantes des isothermes de l'élimination du DBP par le charbon actif avec celles trouvées dans l'article [20] pour le même adsorbant, comme montré par le tableau suivant:

**Tableau 6.4 : Comparaison entre les constantes des isothermes d'adsorption du DBP trouvés dans cette étude et ceux du A.Boualia et al [20]**

Support : CAI	<i>Langmuir</i>		Freundlich	
	a [mg/g]	b [l/mg]	$K_f[(\text{mg/g})/(\text{l/mg})^n]$	1/n
<b>Le présent travail</b>	138,12154	0,06416	1,98612	0,92970
<b>Les résultats de [44]</b>	178,6	0,02	2,26	0,943

Les résultats montrent que pour le même adsorbant (CAI), une bonne concordance entre les valeurs trouvées dans ce travail et celles rapportées par Boualia et al [20], la différence légère des valeurs peut être due au traitement et /ou au rapport solide/liquide du CAI, son affinité, et le pH du milieu puisqu'aucune indication n'est donnée par les auteurs [20].

### 6.2.8 Effet de la nature du support

La figure 6.10 montre l'effet de la nature de support sur la rétention du DBP présent dans l'acide phosphorique. Pour une concentration initiale de DBP 50 mg/l, les adsorbants suivants : CNO, CAI, bentonite, sciure de bois, CNC et CDC, ont été testés.

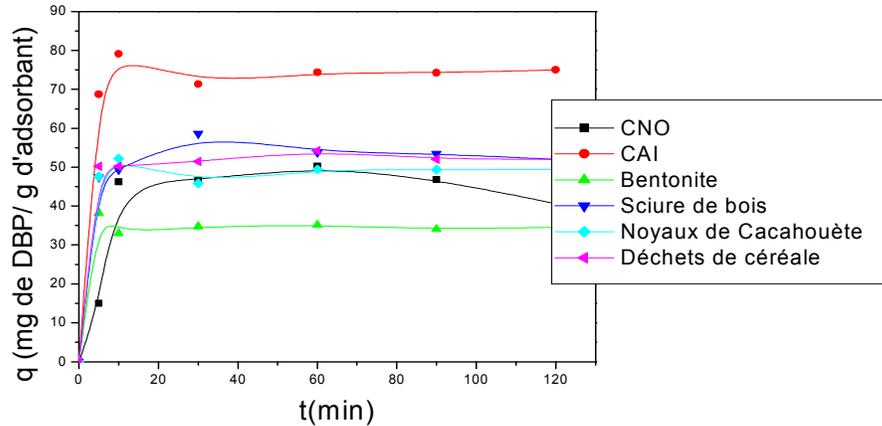


Figure (6.10) Effet de la nature de support sur la rétention des cations de DBP  
( $C_0=50\text{mg/l}$ ,  $V_a=500\text{ tr/m}$ ,  $r_{sl}=0.5\text{ g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5\text{ mm}$ )

Les résultats sont montrés par les courbes de la figure ci-dessus où il peut être observé que le charbon actif donne la meilleure capacité de rétention du DBP, que les autres supports solides qui sont pratiquement à l'état naturel. En comparant les pourcentages d'élimination par rapport aux six supports on remarque que l'activité industrielle du charbon actif le rend plus important par rapport aux autres adsorbants qui sont presque à l'état naturel, à part une simple calcination à  $300^\circ\text{C}$  pendant 1h. Pour quantifier cette comparaison, le rendement d'élimination de DBP est calculé selon la relation suivante [84]:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \quad (6.3)$$

Où : **R** : Rendement d'adsorption (%),  $C_0$ ,  $C_e$  : Concentration initiale et à l'équilibre de la matière organique dans la solution d'acide phosphorique respectivement (mg/l).

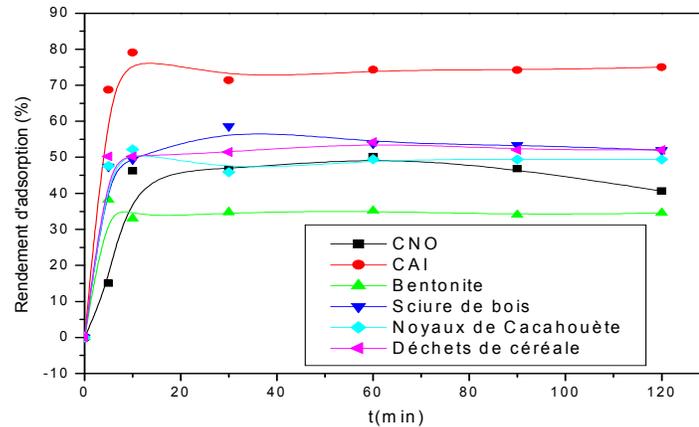


Figure (6.11) La comparaison entre les rendements d'adsorption de DBP dans l'acide phosphorique par rapport aux différents supports ;  
 ( $C_0=50$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=0.5$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

Les résultats sont montrés par les graphes de la figure 6.11 et le tableau 6.5 suivants:

Tableau 6.5 : Rendement des différents supports en fonction du temps

Temps (min)	CNO	CAI	Bentonite	Sciure de bois	CNC	CDC
0	0	0	0	0	0	0
5	25,0	68,73	38,182	47,424	47,59	50,248
10	46,2	79,06	33,016	49,436	52,21	50,252
30	46,6	71,34	34,756	58,626	45,84	51,448
60	50,25	74,33	35,12	53,832	49,44	54,22
90	46,8	74,21	34,045	53,451	49,38	52,048
120	40,6	75,01	34,541	52,012	49,41	52,03

On remarque toujours que le charbon actif donne la meilleure fixation du DBP, ces résultats ne sont pas en bon accord avec l'hypothèse (les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques ( $S_p$ ) de 600 à 1500  $\text{m}^2/\text{g}$  [111]), pour le DBP, et comme exemple la bentonite a

une surface spécifique plus grande que celle du CNO et malgré cela elle donne le plus mauvais rendement.

## 6.2.9 Détermination de la cinétique d'adsorption du DBP

Il est bon de connaître aussi les cinétiques de l'adsorption. Cette cinétique est commandée par : les conditions de transfert des molécules du corps à adsorber au sein du liquide (vitesse de diffusion propre de la molécule, turbulence au voisinage de l'adsorbant). •La concentration du soluté adsorbable. •La surface offerte (liée à la quantité d'adsorbant et à la surface spécifique de l'adsorbant). •Le nombre de composés à adsorber. Quatre Tests de cinétiques du DBP présent dans l'acide phosphorique sur les trois adsorbants sont étudiés : cinétique du premier ordre, deuxième ordre, diffusion intra particule et le model d'Elovich pour les conditions opératoires suivantes :  $C_0=50$  mg/l,  $V_a =500$ tr/m,  $r_{sl} =0,5$ . Les résultats sont montrés par la figure suivante:

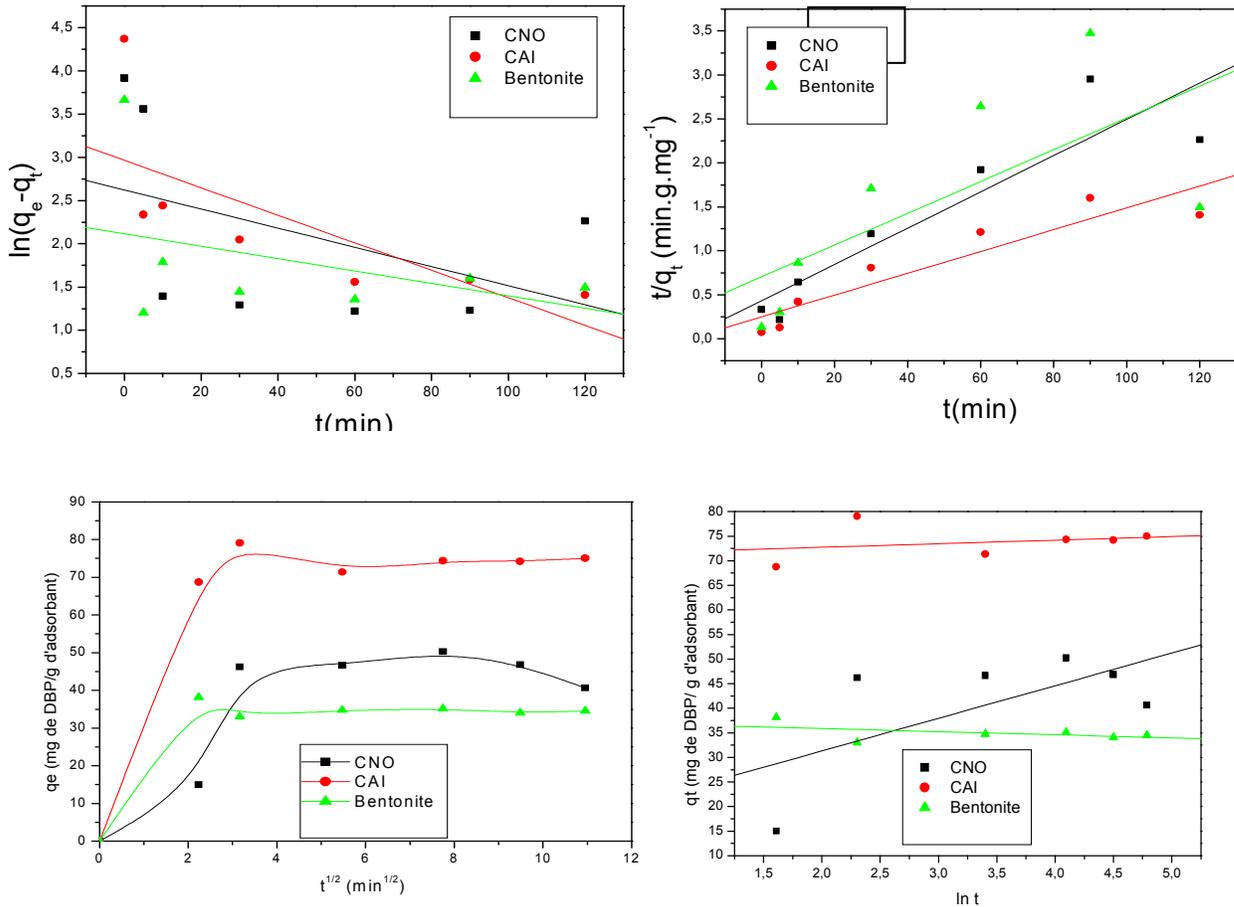


Figure (6.12) Tests des cinétiques du DBP présent dans l'acide phosphorique sur les trois adsorbants (A) Premier ordre (B) Deuxième ordre (C) Diffusion intra particule (D) Elovich ; ( $C_0=50$  mg/l,  $V_a =500$ tr/m,  $r_{sl} =0.5$ g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

Les constantes des cinétiques étudiées sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 6.6 : Constantes des cinétiques de DBP d'ordre 1, 2 et des deux modèles de la diffusion intra particule d'adsorption et d'Elovich**

Support	Cinétique du 1er ordre			Cinétique du 2ème ordre		
	R	$K_1$ [min <sup>-1</sup> ] x10	$q_e$ (mg /g)	R	$K_2$ [g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ] x10 <sup>3</sup>	$q_{e2}$ (mg /g)
CAI	-0,726	0,1591	19,42148	0,9295	0,6185	80,64516
Bentonite	-0,441	0,1107	13,78526	0,9164	0,98693	48,44961
CNO	-0,393	0,0716	8,29033	0,6877	0,46562	55,27915

Support	Modèle d'Elovich			Modèle de la diffusion intra particule		
	R	$\alpha$ [mg/g.min]	$\beta$ [g/mg]	R	$K_{int}$ [mg/g.min <sup>1/2</sup> ]	D [mm <sup>2</sup> /min]
CAI	0,2613	1,38312	4,8236	0,9072	13,15919	0,00211268
Bentonite	-0,4622	1,5687504	-3,1595	0,98585	26,06313	0,0000625
CNO	0,6426	0,1507924	100,9313	0,91557	11,66604	0,00011886

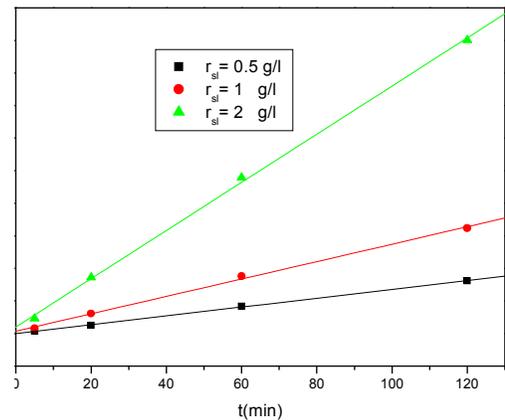
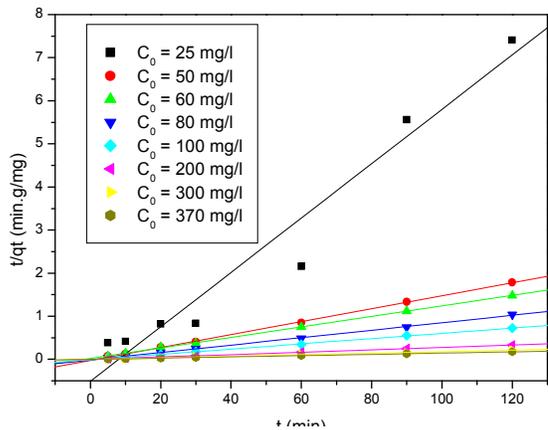
À partir des régressions linéaires des quatre tests, il peut être conclu que la rétention de DBP est beaucoup mieux représentée par une cinétique du 2ème ordre et cela pour le charbon actif et la bentonite où les constantes des vitesses sont respectivement de  $0.6185 \cdot 10^{-3}$ , et  $0.98693 \cdot 10^{-3} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbant et l'adsorbant solide [95], Tandis que la rétention de DBP est beaucoup mieux représentée par une cinétique du

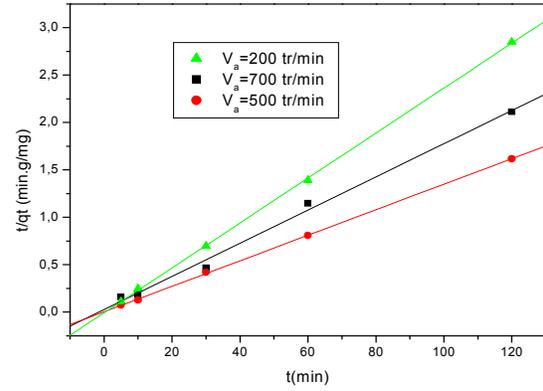
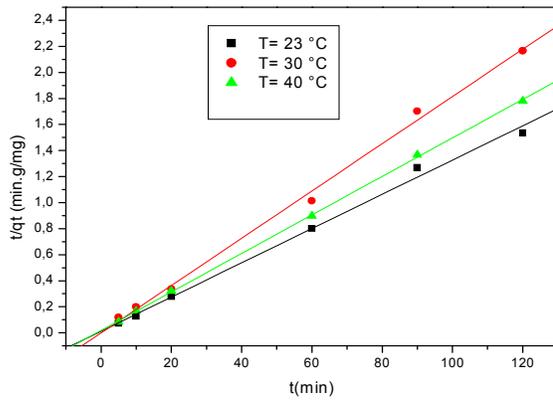
modèle de la diffusion intra particule pour les noyaux d'olive. Ce modèle décrit la plupart des phénomènes physicochimiques et thermiques intervenant lors de l'incinération : séchage ou combustion. Il intègre également une description des mécanismes de volatilisation des molécules, dans ce cas la constante de vitesse  $K_{int}$  est égale  $3.65103 \text{ mg/g.min}^{1/2}$ .

### 6.2.10 Effet des paramètres physico- chimiques sur la cinétique de la rétention du deuxième ordre

L'application de la cinétique du deuxième ordre pour les différents tests des paramètres physico chimiques étudiées auparavant (concentration initiale du polluant, vitesse d'agitation, température, et rapport solide liquide) est montrée sur les figures suivantes pour les trois adsorbants : CAI, CNO et bentonite.

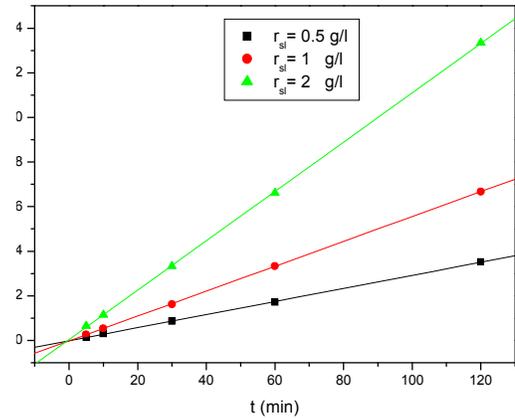
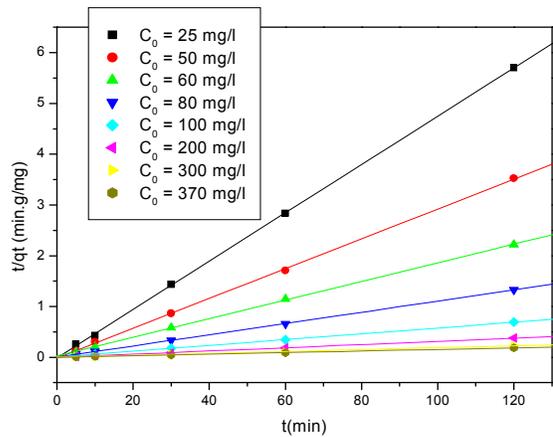
#### 6.2.10a CAI

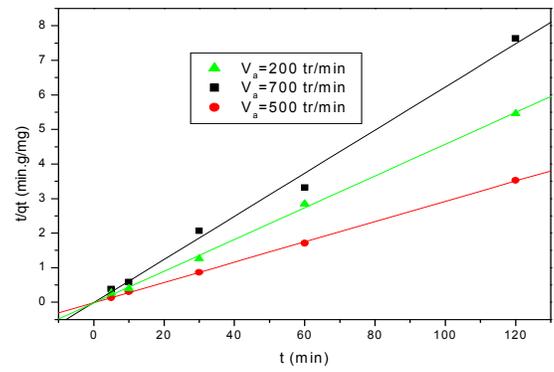
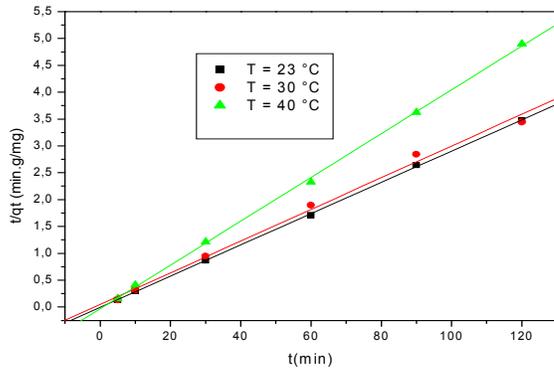




**Figure (6.13.a) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du DBP sur le CAI, ((A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide, (C) température, (D) vitesse d'agitation ;(pH=1.28, dp=0.5 mm)**

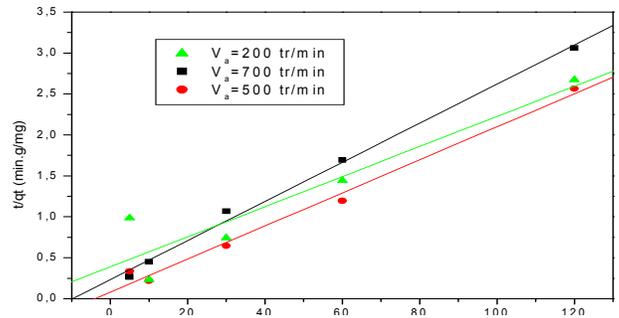
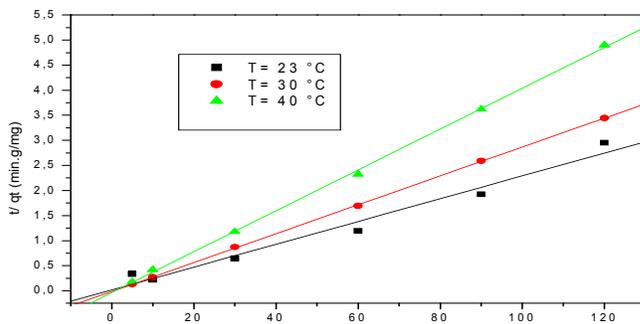
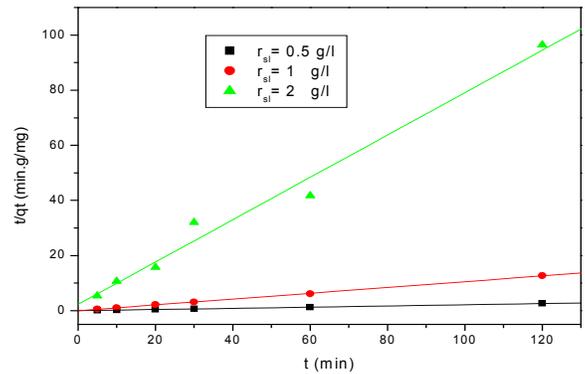
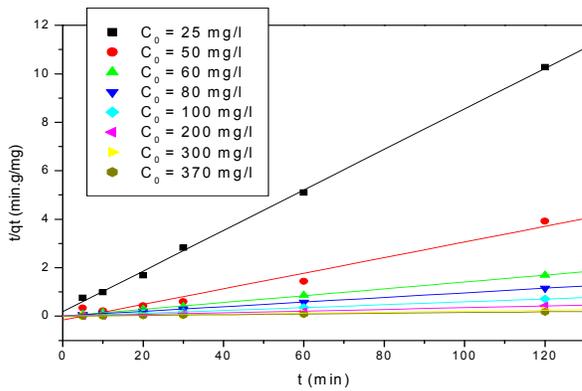
### 6.2.10b Bentonite





**Figure (6.13.b) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du DBP sur la bentonite, (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide, (C) température, (D) vitesse d’agitation, (pH=1.28, dp=0.5 mm)**

### 6.2.10a CNO



**Figure (6.13.c) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du DBP sur le CNO, (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide, (C) température, (D) vitesse d’agitation ; (pH=1.28, dp=0.5 mm)**

Les constantes des cinétiques étudiées sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 6.7 : Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du DBP

Paramètre varié	C <sub>0</sub> [mg/l]	r <sub>sl</sub> [g/l]	T [°C]	V <sub>a</sub> [tr/min]	Constante de Cinétique du 2ème ordre K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )		
					CAI	Bentonite	CNO
C <sub>0</sub> [mg/l]	25	0.5	23	500	0,00784	0,25656	0,03715
	50	0.5	23	500	0,00927	0,05892	0,00643
	60	0.5	23	500	0,00782	0,01260	0,07613
	80	0.5	23	500	0,00481	0,08140	0,01224
	100	0.5	23	500	0,00562	0,00630	0,01549
	200	0.5	23	500	0,01442	0,00260	0,04184
	300	0.5	23	500	0,02710	0,02135	0,00243
	370	0.5	23	500	0,00012	0,00100	8,59250.10 <sup>-5</sup>
r <sub>sl</sub> [g/l]	50	0.5	23	500	0,08052	0,05892	0,02262
	50		23	500	0,01001	0,15093	0,05666
	50		23	500	0,02719	0,31509	6,67664.10 <sup>-5</sup>
T[°C]	50	0.5	23	500	0,01435	0,13059	0,03242
	50	0.5	30	500	1,69523	0,01822	0,05911
	50	0.5	45	500	0,01164	0,04897	0,02914
V <sub>a</sub> [tr/min]	50	0.5	23	500	0,01153	0,39133	0,00244
	50	0.5	23	600	0,05400	0,05892	0,00496
	50	0.5	23	700	0,07198	0,01048	8,23443.10 <sup>-5</sup>

Les données cinétiques trouvées pour chaque paramètre donnent une approche plus fine du mécanisme de la réaction. La vitesse d'une réaction dépend de ces paramètres, et le tableau (6.7) donne la constante de vitesse d'une cinétique du 2ème ordre, pour les différents grandeurs étudiés : C<sub>0</sub>, r<sub>sl</sub>, T, V<sub>a</sub>, et cela pour les trois adsorbants : CAI, CNO et bentonite.

## 6.2.11 Calcul des paramètres thermodynamiques

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

### 6.2.11a L'énergie d'activation

L'étude quantitative de la variation du coefficient de vitesse  $K_2$  avec la température  $T$  a permis à Svante Arrhenius de proposer en 1889 l'équation suivante qui porte son nom [96] :

$$K_2 = Ae^{-E_a/R'T} \quad (6.4)$$

Ou encore :

$$\ln K_2 = -\ln A - E_a / R'T \quad (6.5)$$

Avec :  $K_2$  la constante de cinétique d'ordre deux [ $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ],  $A$  la constante d'énergie d'activation,  $E_a$  l'énergie d'activation [ $\text{J/mole}$ ],  $R'$  la constante des gaz parfait [ $\text{J/mole.K}$ ] et  $T$  la température [ $\text{K}$ ]. Le facteur  $e^{-E_a/R'T}$  représente la fraction des collisions qui se produisent entre les molécules avec une énergie supérieure à  $E_a$  d'où le terme d'énergie d'activation. Ce facteur dépend fortement de la température.

- La représentation graphique de  $\ln K_2 = f(1/T)$  permet de calculer  $E_a$

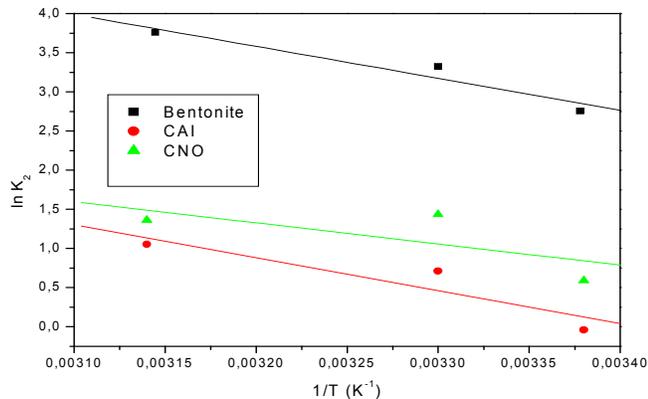


Figure (6.14) Variation de la constante de vitesse en fonction de la température pour différents supports. (pH=1.28, dp=0.5 mm)

### 6.2.11b Calcul de l'enthalpie de la réaction

L'enthalpie d'adsorption peut être calculée par l'application de la loi de Van't Hoff [96] :

$$\ln K_{ads} = \frac{-\Delta H}{R'T} + \frac{\Delta S}{R'} \quad (6.6)$$

Où  $K_{ads}$  représente la constante de distribution qui est calculée par la relation :

$$K_{ads} = \frac{q_e r_{sl}}{C_0 - r_{sl} q_e} \quad (6.7)$$

Avec  $K_{ads}$  la constante de distribution,  $\Delta H$  l'enthalpie de la réaction [J/mole],  $\Delta S$  l'entropie apparente [J/mole.K],  $R'$  la constante des gaz parfaits [J/mol.K],  $T$  la température [K],  $C_0$  la concentration initiale du polluant [mg/l],  $r_{sl}$  la concentration du support dans la solution [g/l] et  $q_e$  la capacité d'adsorption à l'équilibre [mg de polluant/g de support]

➤ La représentation graphique de  $\ln K_{ads} = f(1/T)$  permet de calculer  $\Delta H$

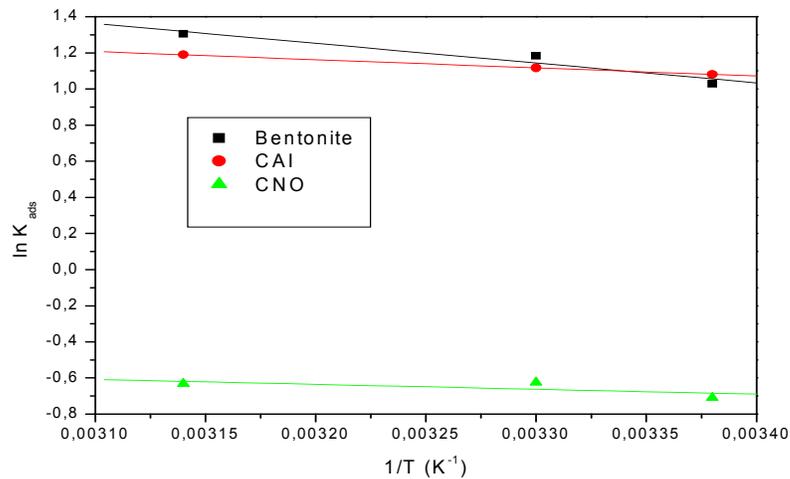


Figure (6.15) Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour différents supports. (pH=1.28, dp=0.5 mm)

### 6.2.11c L'énergie de Gibbs et l'entropie apparente d'adsorption

L'énergie de Gibbs et l'entropie apparente peuvent être calculées par l'application des équations suivantes [96] :

$$\Delta G = -R' \cdot T \ln K_{ads} \quad (6.8)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (6.9)$$

avec  $K_{ads}$  la constante de distribution,  $\Delta H$  l'enthalpie de la réaction [J/mole],  $\Delta S$  l'entropie apparente [J/mole.K],  $\Delta G$  l'énergie de Gibbs [J/mole],  $R'$  la constante des gaz parfaits [J/mol.K] et  $T$  la température [K]

Les valeurs des différents paramètres sont regroupées dans le tableau suivant:

**Tableau 6.8 : Les constantes thermodynamiques d'adsorption du DBP.**

support	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (J/mole.K)	$\Delta G$ (KJ/mole)			E (KJ/mole)
			23°C	30°C	45°C	
CAI	-453,45536	2,613	-454,228894	-454,247187	-454,286386	-205,52857
Be ntonite	-1094,33723	4,754	-1095,74461	-1095,7779	-1095,84922	-075,90671
C NO	-272,43725	0,236	-272,507284	-272,50894	-272,512489	-694,92049

Chaque réaction est associée à une variation d'enthalpie  $\Delta H$ , d'entropie  $\Delta S$ , et d'énergie libre  $\Delta G$ , qui sont toutes les trois des grandeurs d'état et donc leur variation est indépendante du chemin réactionnel. Elles sont caractéristiques des réactants et des produits, et sont indépendantes des états intermédiaires. Elles ne peuvent donner des informations sur le mécanisme, mais uniquement sur l'éventualité de réaction.

Dans le but de caractériser davantage le processus d'adsorption, des facteurs thermodynamiques incluant la variation d'enthalpie libre d'adsorption, la variation de l'entropie d'adsorption,

l'énergie de Gibbs et l'énergie d'activation ont été déterminées, à l'aide des équations précédentes. Les calculs ont été effectués pour un intervalle de température de 23 à 40°C.

- La variation d'enthalpie libre informe sur le degré de spontanéité du processus d'adsorption et sa valeur négative reflète une réaction énergiquement favorable donc l'adsorption de DBP sur tous les adsorbants est exothermique.
- Les valeurs de  $\Delta G$  (valeur absolue) diminuent avec la température, indiquant une spontanéité dans le processus de sorption des DBP.
- De manière globale, l'adsorbant n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption car sa variation d'entropie est négligeable.
- Dans le cas étudié les énergies d'activation sont négatives, elles présentent la quantité d'énergie nécessaire pour initier le processus d'adsorption.

### **6.3 L'élimination par adsorption des métaux lourds présents dans l'acide phosphorique, utilisant différents adsorbants**

Des essais d'élimination du cuivre, cadmium et zinc ont été réalisés individuellement en mode batch pour obtenir les cinétiques d'adsorption afin de déterminer les valeurs optimales des différents paramètres opératoires pour une meilleure purification de l'acide phosphorique. Les métaux lourds sont présents initialement dans l'acide phosphorique avec des concentrations initiales qui dépendent de la composition de la roche de phosphate algérienne qui sont comme suit [10,44]: le cuivre en 6 - 26 mg/l ; le cadmium en 3.58 - 11 mg/l ; le zinc 10 - 87 mg/l. Le travail consiste à étudier expérimentalement les effets du temps de contact, vitesse d'agitation, rapport solide- liquide, température de la manipulation, concentration initiale des cations et les isothermes d'adsorption et cela pour les trois différents supports solides. Comme pour le DBP, l'étude cinétique ainsi que thermodynamique sont aussi incluses.

#### **6.3.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale**

Les résultats concernant l'influence du temps de contact et de la concentration initiale du cation métallique sont montrés dans les figures ci-dessous. La solution d'acide phosphorique considérée est 1M, et rapport solide-liquide utilisé est 2 g/l, le tout agité à température ambiante avec une vitesse de 500 tr/m. Les échantillons sont filtrés et analysés par Absorption atomique.

### 6.3.1a Cuivre

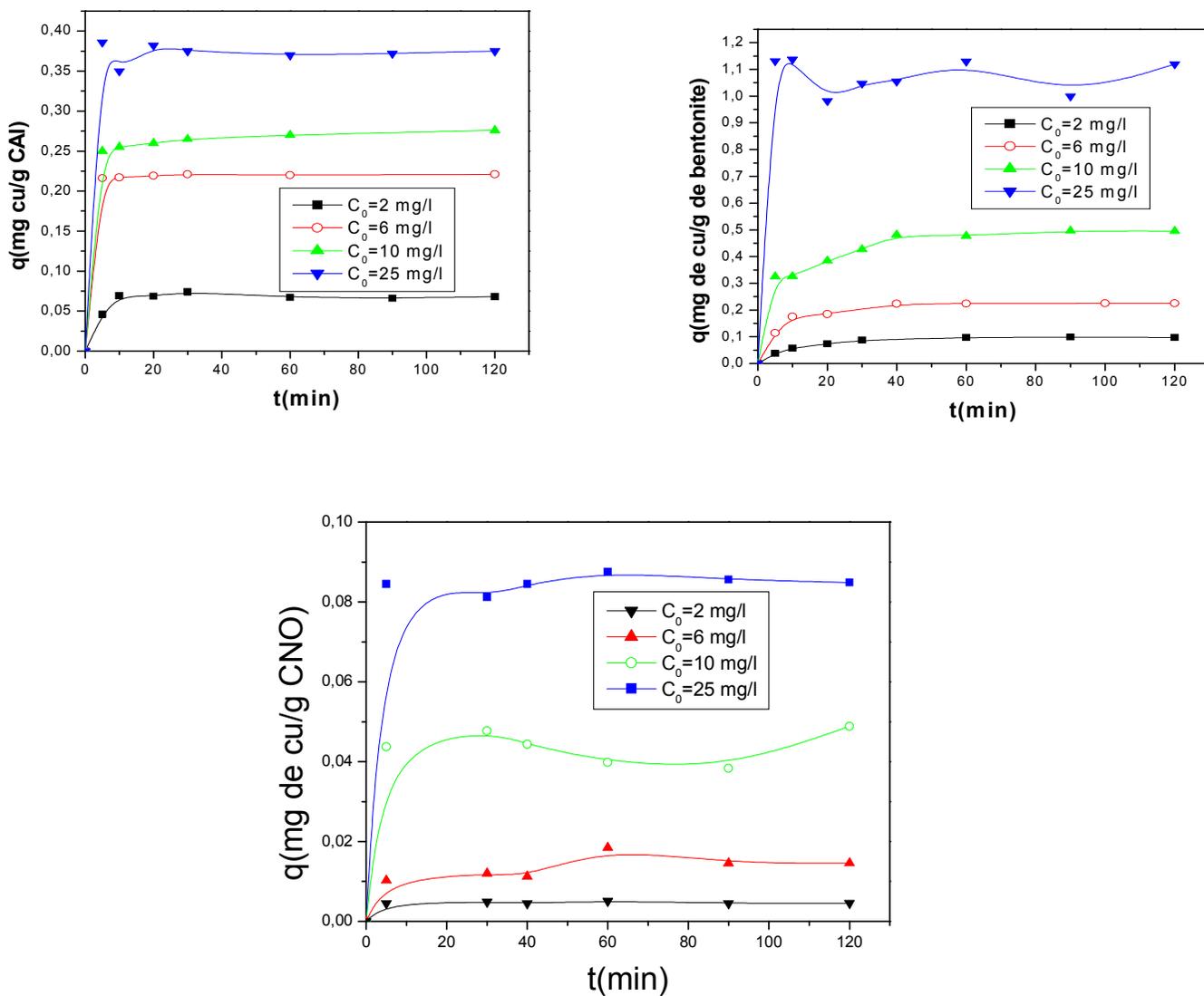


Figure (6.16.a) : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

### 6.3.1b Cadmium

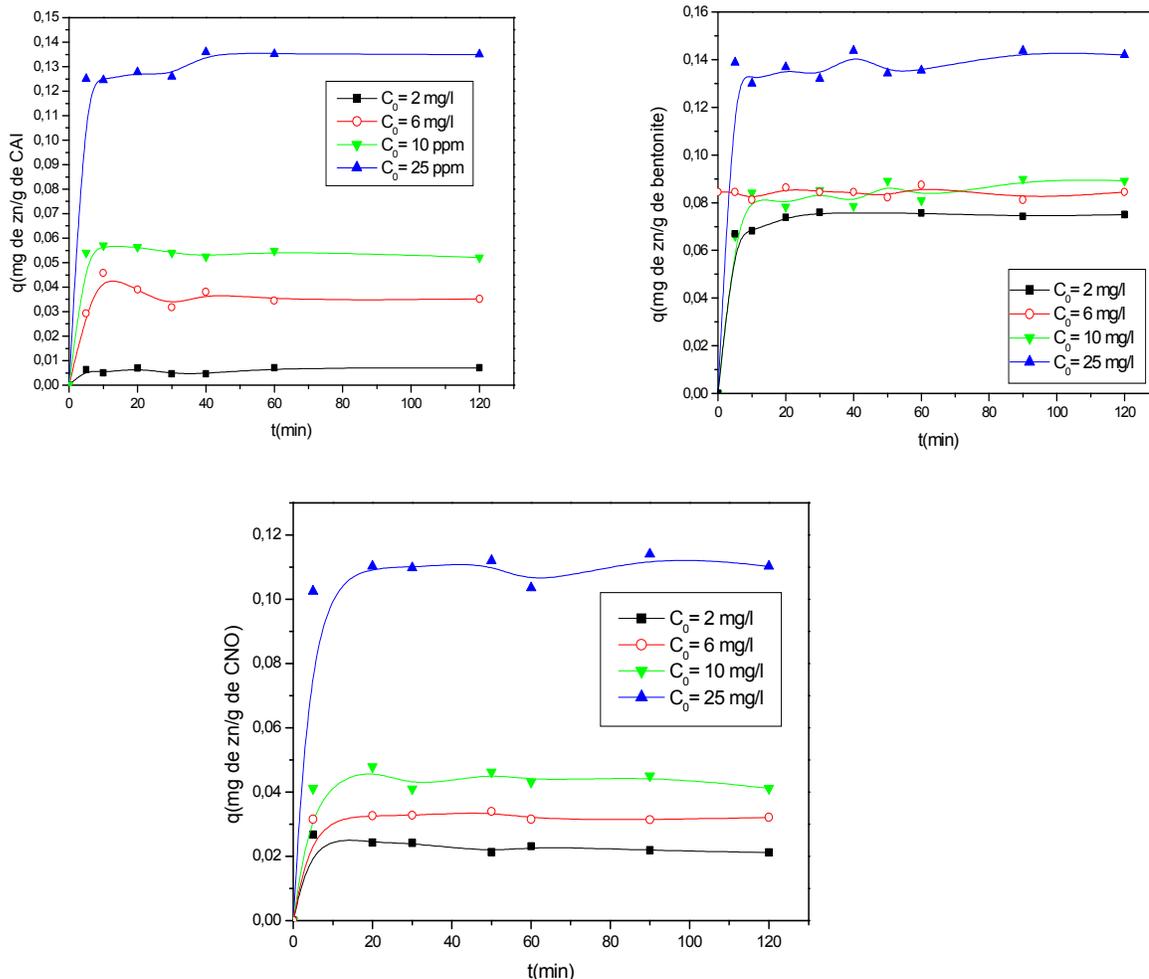
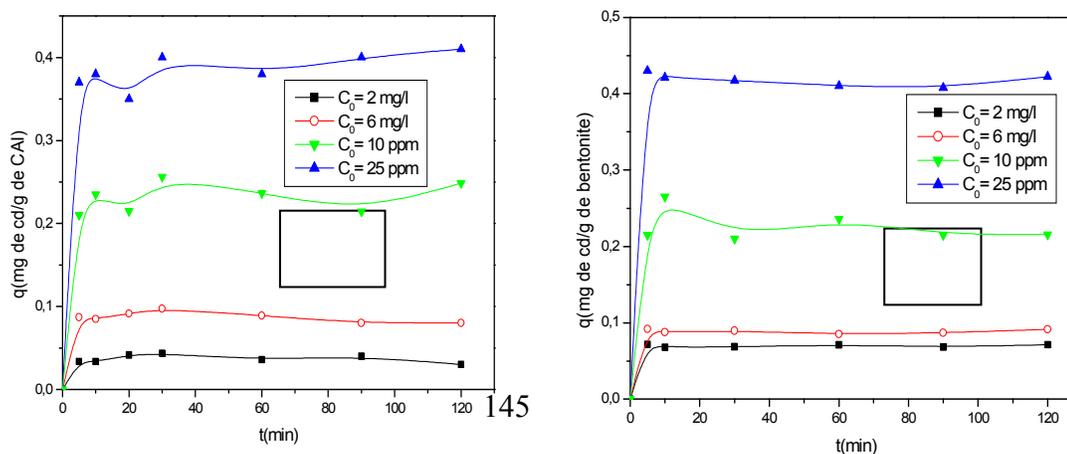


Figure (6.16.b) : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant: (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.1c Zinc



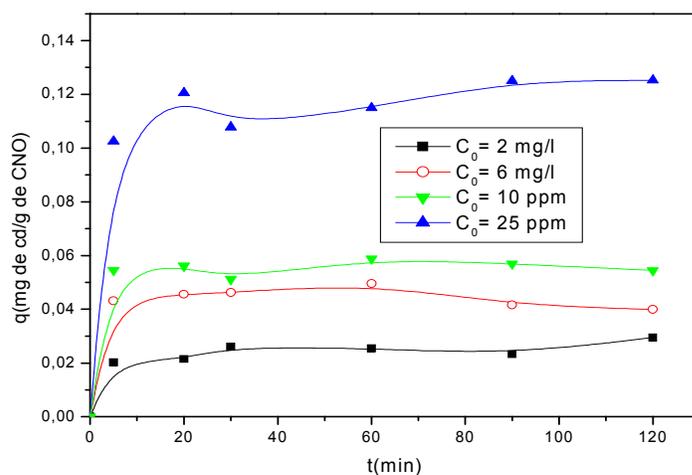


Figure (6.16.c) : Effet du temps de contact et de la concentration initiale sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant: CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

La forme des courbes est typique d'une courbe de saturation, avec une étape très rapide pour se stabiliser avec le temps, où l'équilibre est atteint après environ 30 minutes pour la bentonite et 40 minutes pour les deux autres adsorbants.

Pour l'effet de la concentration et comme prouvé par la théorie, plus la concentration initiales des adsorbats est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante.

Une isotherme d'adsorption exprime pour un couple adsorbat- adsorbant à une température donnée la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption en fonction de la centration de la phase liquide.

D'autre part les quantités de métaux adsorbées par le CAI sont plus importantes que celles par CNO et bentonite. Ceci est probablement dû à l'hydratation de ces derniers, et prouvé par les résultats de l'analyse BET vu dans le chapitre V de caractérisation des adsorbants :  $S_p(\text{CAI}) > S_p(\text{Bentonite}) > S_p(\text{CNO})$ . En plus la caractérisation par analyse élémentaire a prouvé que les deux charbons contiennent un pourcentage important de carbone, ceci traduit une bonne pyrolyse

de ces deux adsorbants, l'analyse par MEB de CNO a montré que sa porosité est peu développée, toutes ces caractérisations nous aide a bien expliqué les résultats obtenus dans ce chapitre.

### 6.3.1d Comparaison des rendements

Une comparaison des rendements pour les trois types de supports, pour une concentration égale à 6, 3, 10 mg/l pour le cuivre, le cadmium et le zinc, respectivement, est représentée sur la figure 6.16d. En terme de pourcentages d'élimination par rapport aux trois supports, il est noté que l'affinité de la bentonite donne le rendement plus important par rapport au charbon actif et au charbon issu des noyaux d'olive.

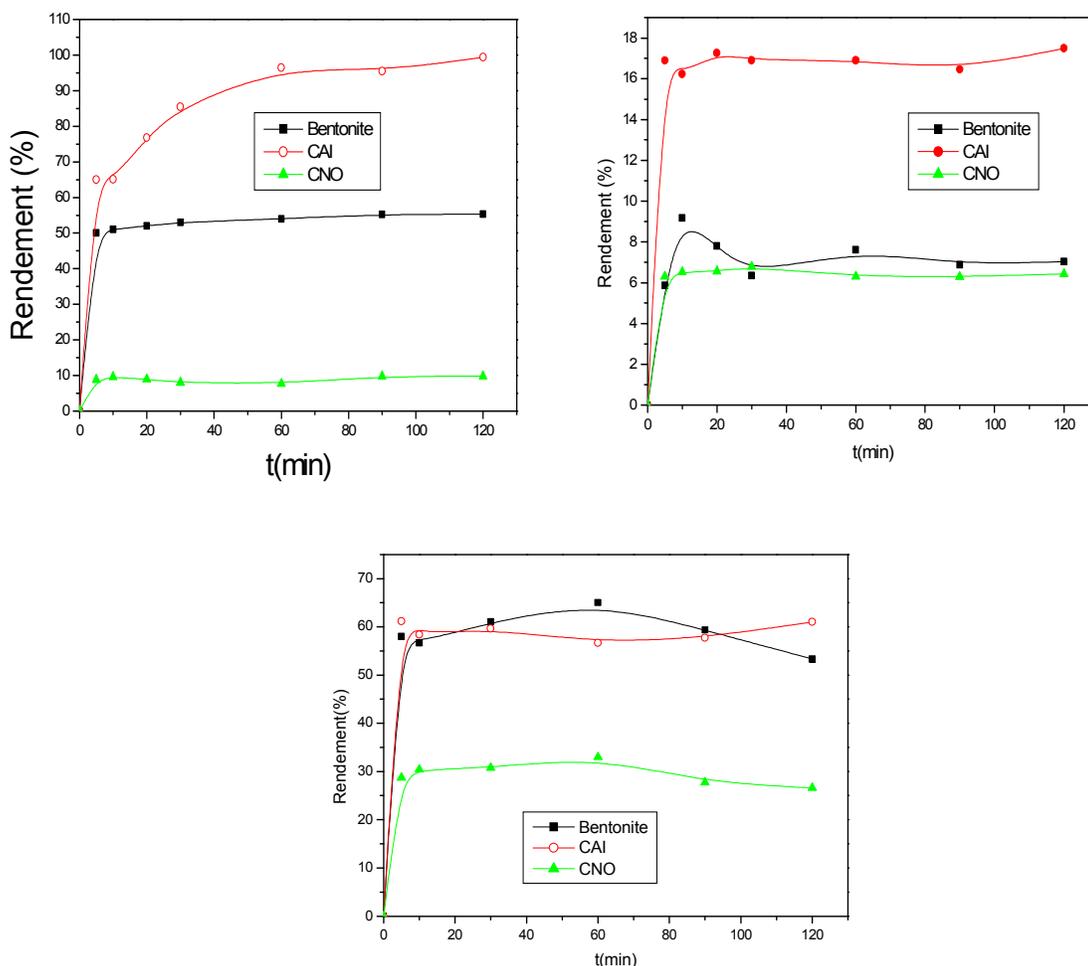


Figure (6.16.d) : Comparaison entre le rendement d'adsorption de cuivre, cadmium et zinc présents dans l'acide phosphorique par rapport aux trois supports, (A) Cu, (B) Cd, (C) Zn,  $C_0=6, 3, 10$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

**Le tableau (6.9) montre les rendements des trois supports en fonction du temps:**

Tableau 6.9: Rendement des trois supports en fonction du temps

temps (min)	Rendement de Bentonite (%)			Rendement de CAI (%)			Rendement de CNO (%)		
	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd	Cu	Zn	Cd
0	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	0	0	0	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
5	<b>58,48200</b>	<b>50,12456</b>	<b>5,86800</b>	65,12532	61,16667	16,90120	<b>28,74000</b>	<b>8,74200</b>	<b>6,30124</b>
10	<b>56,66667</b>	<b>51,84512</b>	<b>9,17415</b>	65,10136	58,42010	16,24556	<b>30,40000</b>	<b>9,54845</b>	<b>6,52017</b>
20	<b>61,12035</b>	<b>52,78120</b>	<b>7,80200</b>	76,87810	59,66667	17,26640	<b>30,81520</b>	<b>8,86612</b>	<b>6,56005</b>
30	<b>65,01246</b>	<b>53,10236</b>	<b>6,34400</b>	85,43643	56,66667	16,90445	<b>32,99333</b>	<b>7,96888</b>	<b>6,79015</b>
60	<b>59,33333</b>	<b>54,12580</b>	<b>7,61810</b>	96,40158	57,74667	16,91212	<b>27,74010</b>	<b>7,66602</b>	<b>6,30202</b>
90	<b>53,33333</b>	<b>55,29450</b>	<b>6,88405</b>	95,41540	61,12000	16,4601	<b>26,63333</b>	<b>9,77800</b>	<b>6,28124</b>
120	<b>54,23600</b>	<b>55,30133</b>	<b>7,03670</b>	99,44820	60,25300	17,54250	<b>26.45200</b>	<b>9,77500</b>	<b>6,43000</b>

On remarque d'après le tableau 6.9 les résultats des rendements d'adsorption calculés à partir de l'équation 6.3, que le CAI donne une meilleure rétention et cela pour les trois adsorbats le cuivre, le cadmium et le zinc, cela est expliqué par ses propriétés de surface spécifique.

D'autre part on ne peut pas comparer les résultats de rétention par rapport aux adsorbats puisque ils ne sont étudiés par les mêmes concentrations initiales, leur comparaison (sélectivité) va être étudiée dans la prochaine partie en détail dans les deux cas d'adsorption indépendante et compétitive. D'un autre côté et par rapport aux travaux qui s'intéressent à étudier l'adsorption en milieu aqueux on remarque que nos rendements sont beaucoup plus faibles, cela est dû au milieu acide qui réduit les rendements d'adsorption. On peut expliquer cela par la concentration très élevée des ions  $H^+$  en solution, ce qui induit une compétition en faveur des  $H^+$  avec les molécules des impuretés pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant.

### 6.3.2 Effet du rapport solide- liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide - liquide sur la rétention du cuivre, cadmium et zinc sur les différents supports on a varié sa quantité comme suit : 10, 20, 30 et 50 g/l pour une concentration initiale 6, 3 et 10 mg/l de ces trois cations respectivement et cela en gardant le volume de la solution constant.

### 6.3.2a Cuivre

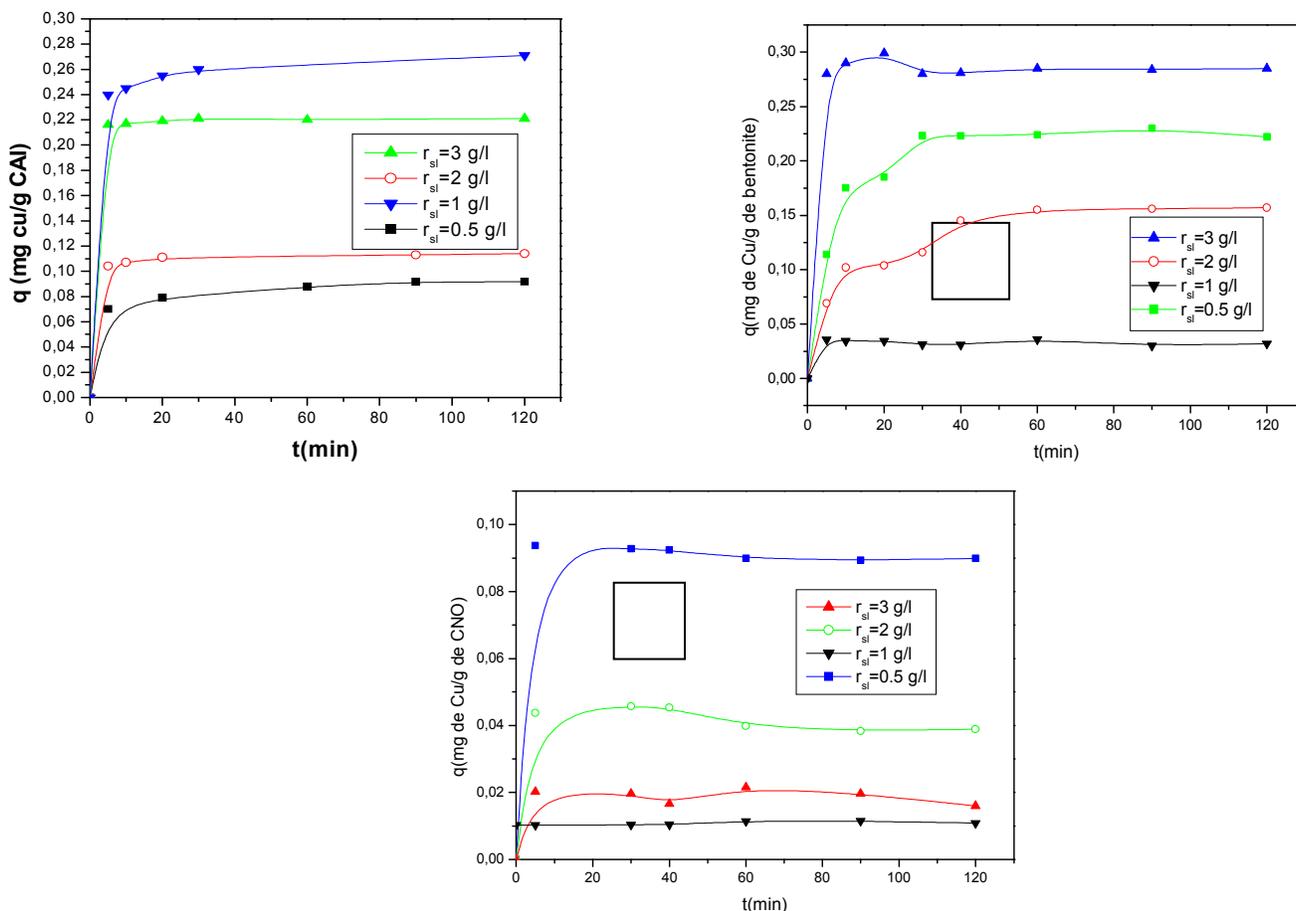
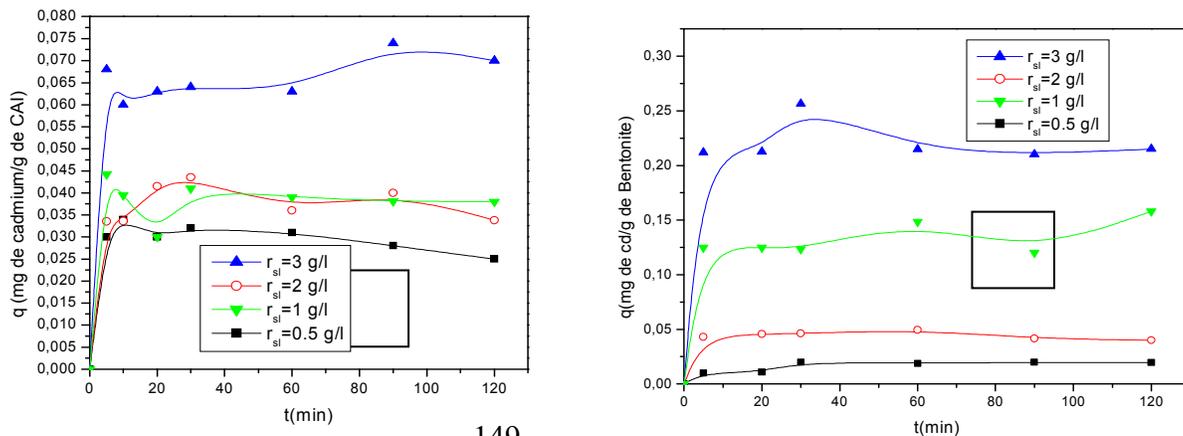


Figure (6.17.a) : Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0=6$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.2.2 Cadmium



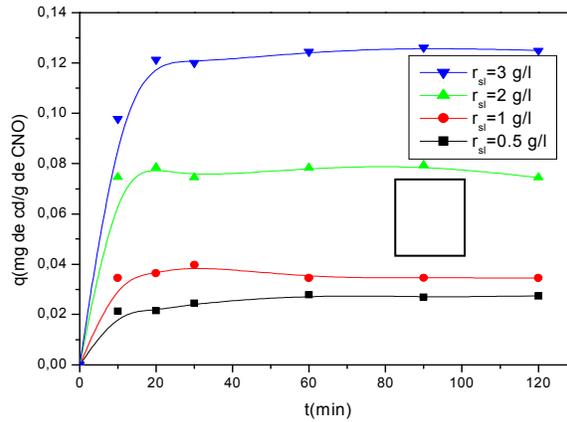


Figure (6.17.b) : Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO (  $C_0=3$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.2.3 Zinc

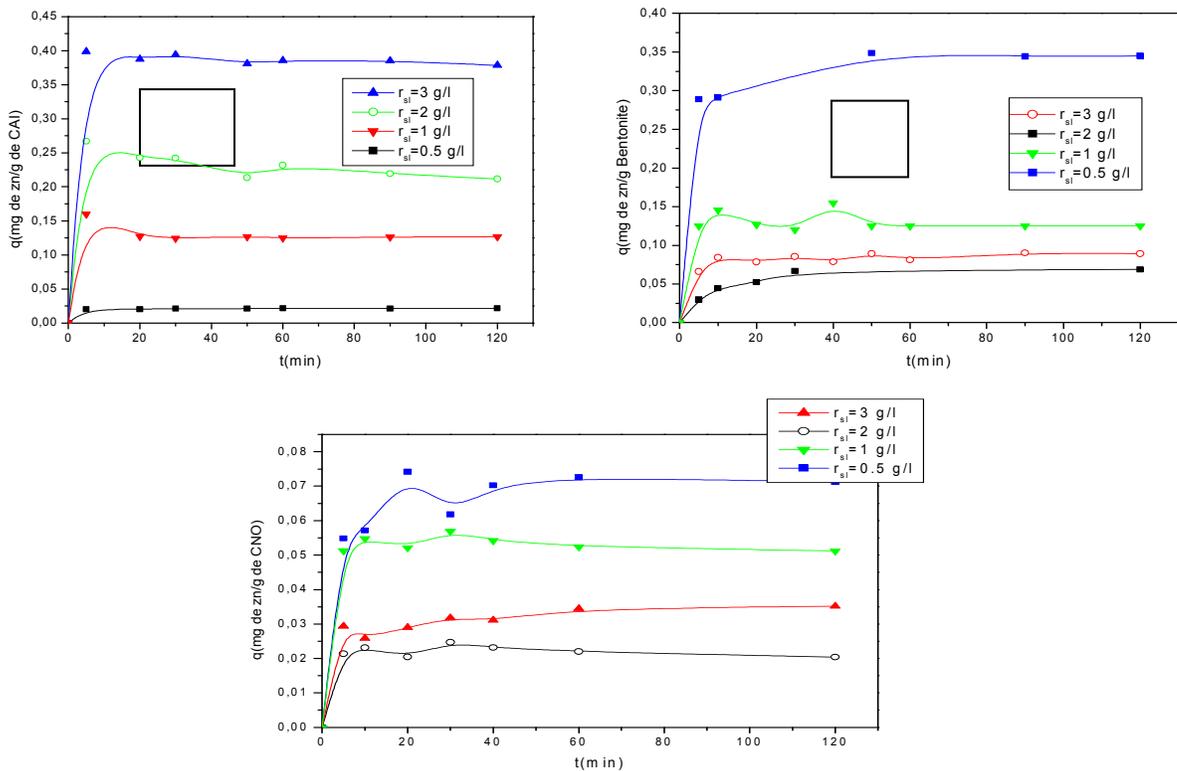


Figure (6.17.c) : Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, (  $C_0=3$  mg/l,  $V_a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

Les résultats des figures 6.17 montrent que le rapport solide- liquide influe positivement sur le rendement d'adsorption. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface qui devient disponible aux valeurs élevées du rapport solide-liquide. Les résultats obtenus confirment aussi la grande capacité d'adsorption des trois adsorbants vis-à-vis des trois cations métalliques. L'influence de la quantité du support était positif sur le rendement de la rétention ceci est attribué a l'augmentation de la surface disponible et donc des sites actifs de la surface quand la quantité est élevée.

Dans plusieurs cas on remarque que le palier de capacité d'adsorption augmente puis se fixe et en fin diminue, cela est due principalement à la saturation de l'adsorbant, on procède généralement à sa régénération, a l'inverse de l'adsorption, cette opération de désorption est favorisée par les hautes températures et les faibles concentrations.

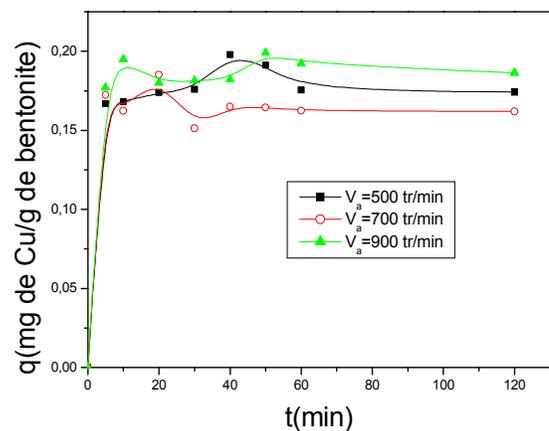
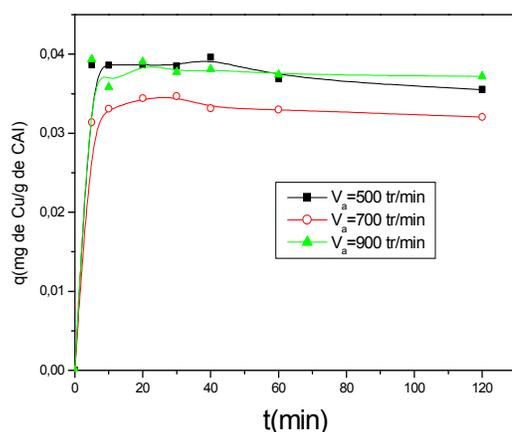
Cependant il reste toujours une charge résiduelle de composé adsorbé qui réduit d'autant la capacité d'adsorption. Lorsqu'elle est trop élevée, on procède parfois à la réactivation de l'adsorbant.

D'un autre coté on remarque toujours que la bentonite donne un meilleur résultat par rapport à la capacité de rétention et cela pour les trois adsorbats.

### 6.3.3 Effet de la vitesse d'agitation

Dans le but d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation, elle a été variée pour la même concentration initiale de cuivre, cadmium et zinc et cela en utilisant les mêmes adsorbants. Les résultats sont montrés sur les figures 6.18 suivantes:

#### 6.3.3a Cuivre



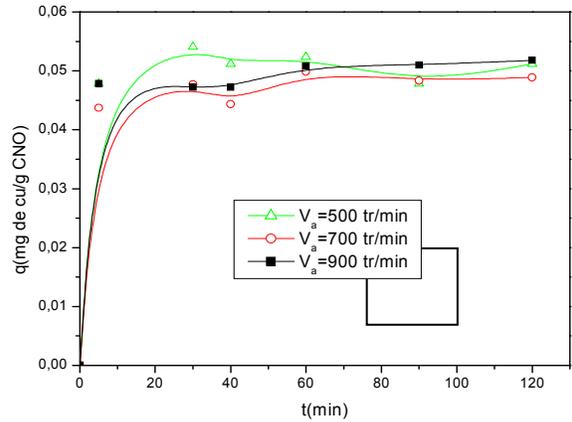


Figure (6.18.a) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0=6$  ppm,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.3.2 Cadmium

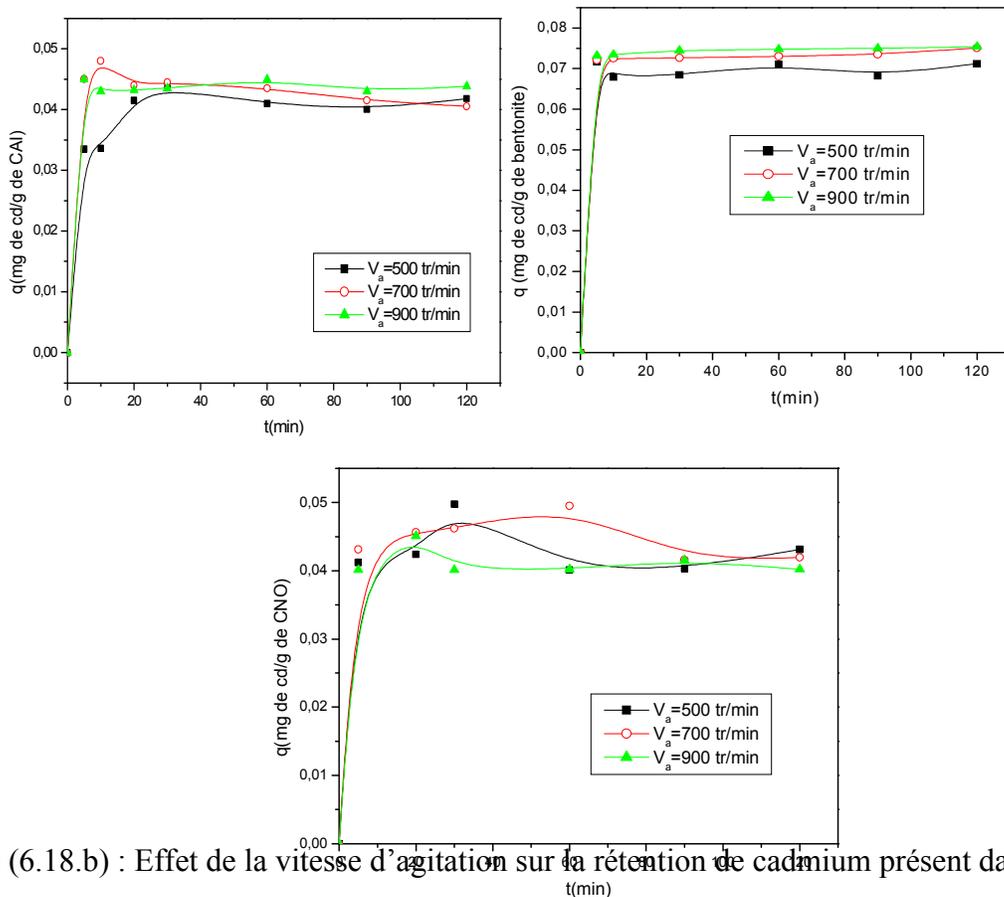


Figure (6.18.b) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0=3$  mg/l,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.3.3 Zinc

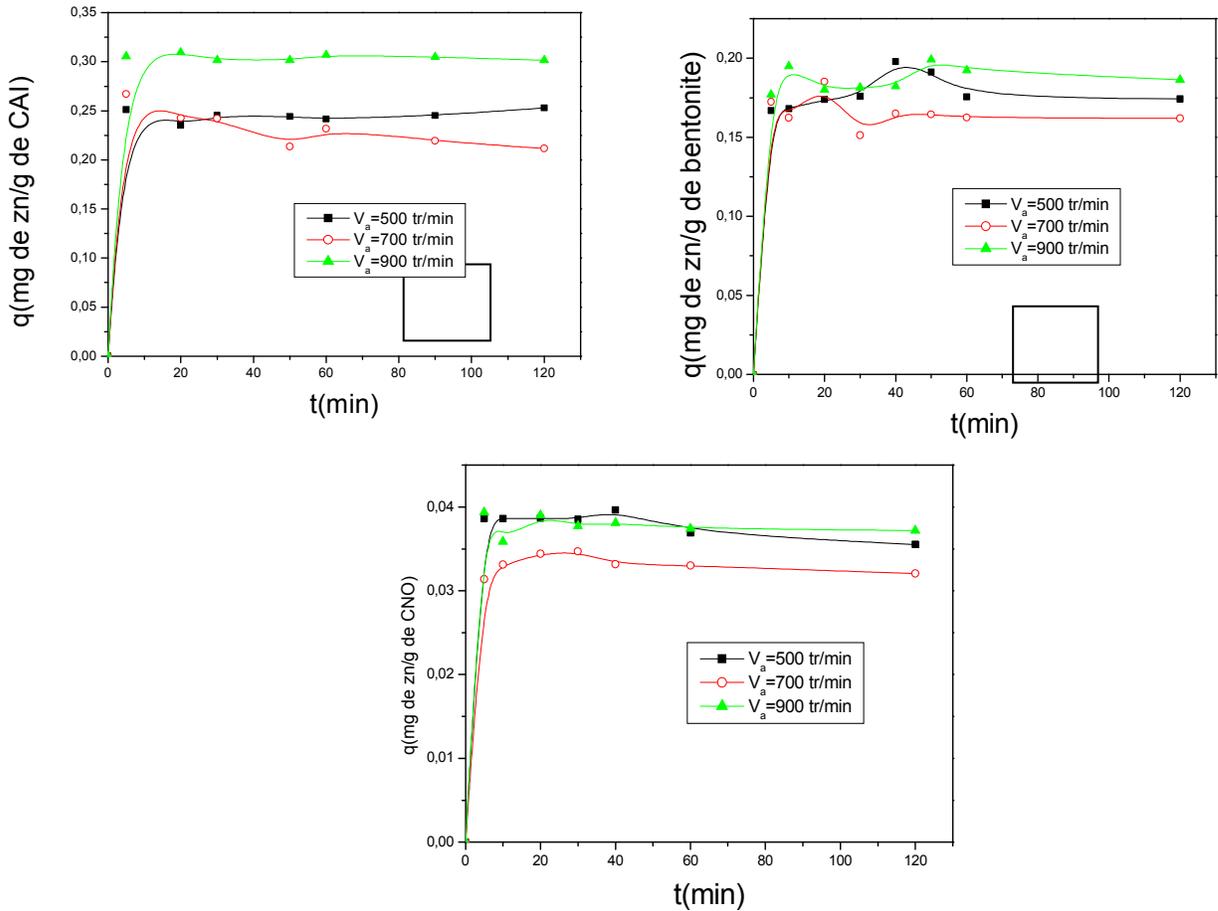


Figure (6.18.c) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0=3$  mg/l,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

D'après les résultats il est remarqué que la capacité d'adsorption montre une variation irrégulière quand la vitesse d'agitation augmente. Cependant les courbes ne sont pas très éloignées l'une de l'autre et donc la vitesse d'agitation n'a pas trop influé sur la capacité de rétention.

### 6.3.4 Effet de température

La figure (6.5-19) présente la variation de la capacité de rétention du cuivre en fonction du temps et pour trois valeurs de température (23, 30 et 45 °C), fixant la concentration initiale, la vitesse d'agitation et le rapport solide liquide, et ce pour les trois types de supports.

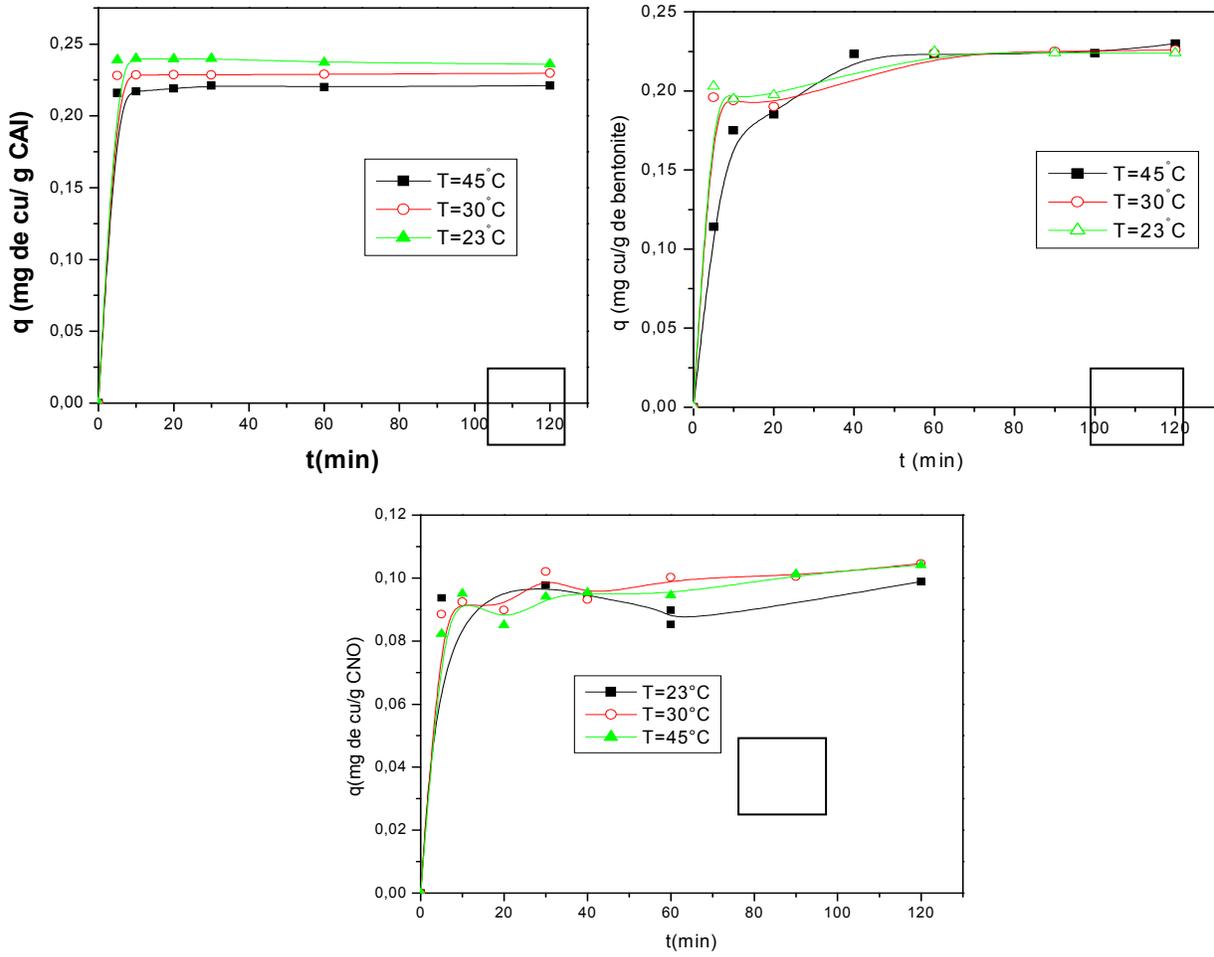
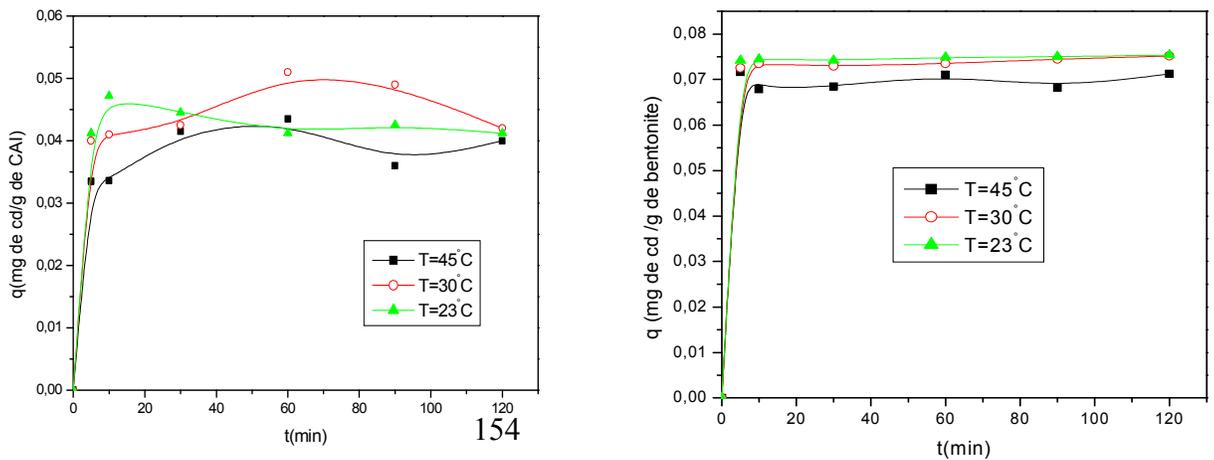


Figure (6.19.a) : Effet de la température sur la rétention de cuivre présent dans l'acide phosphorique en utilisant :(A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0 = 6$  ppm,  $r_{sl} = 2$  g/l,  $V_a = 500$  tr/m,  $pH = 1.28$ ,  $dp = 0.5$  mm)

### 6.3.4.2 Cadmium



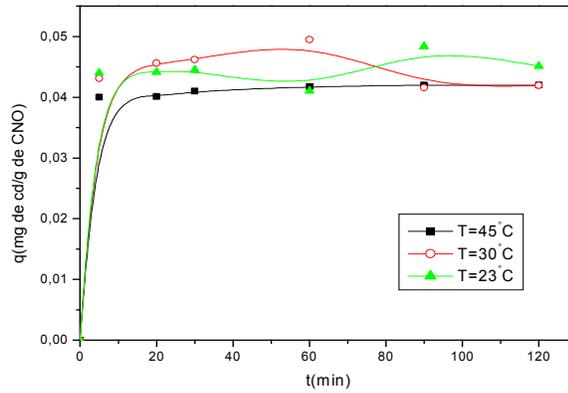


Figure (6.19.b) : Effet de la température sur la rétention de cadmium présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0=3 \text{ mg/l}$ ,  $V_a=500 \text{ tr/m}$ ,  $r_{sl}=2 \text{ g/l}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5 \text{ mm}$ )

### 6.3.4.3 Zinc

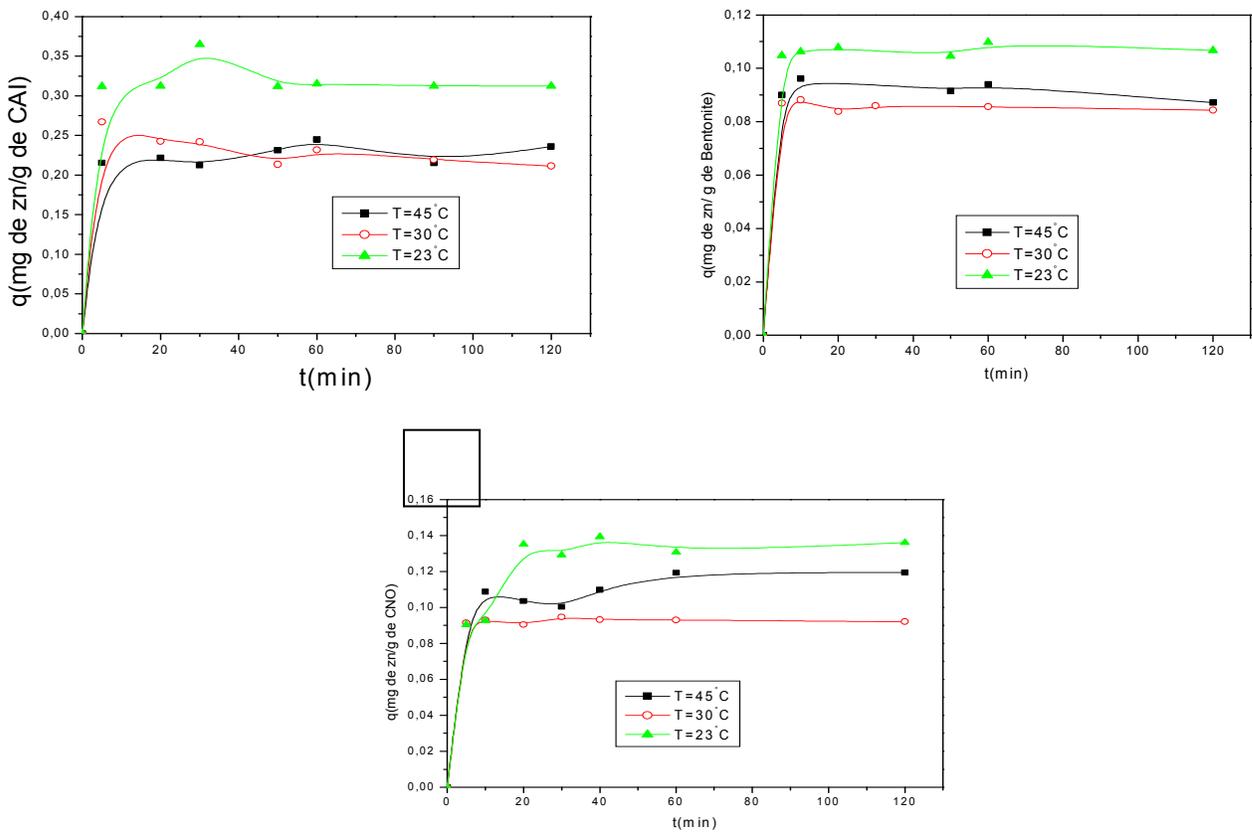


Figure (6.19.c) : Effet de la température sur la rétention de zinc présent dans l'acide phosphorique en utilisant : (A) CAI, (B) Bentonite, (C) CNO, ( $C_0=10 \text{ mg/l}$ ,  $r_{sl}=2 \text{ g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5 \text{ mm}$ )

Les figures 6.19 représentent les résultats de l'influence de la température sur l'adsorption des métaux lourds (Cu, Cd, Zn). Avec un temps d'agitation de 120 minutes, la capacité d'adsorption des adsorbants augmente avec le temps. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le paramètre de température affecte négativement ce processus d'adsorption et cela est prouvé théoriquement, De plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

Donc, il est intéressant de noter que l'élévation de température joue un rôle négative dans la cinétique de rétention de ces métaux, Ceci peut signifier que le processus de rétention pourrait être endothermique ( $\Delta H > 0$ ) et conduirait dans ces conditions à une chimisorption.

**Si on s'intéresse à la comparaison entre adsorbants la bentonite donne des meilleurs résultats pour la purification d'acide phosphorique quelques soit le métal à retenir.**

D'autre part les quantités de métaux adsorbées par le CAI sont plus importantes que celles par CNO et bentonite. Ceci est probablement dû à l'hydratation de ces derniers, et prouvé par les résultats de l'analyse BET vu dans le chapitre 5 de caractérisation des adsorbants :  $S_p(\text{CAI}) > S_p(\text{Bentonite}) > S_p(\text{CNO})$ . On peut utiliser les résultats de la caractérisation de l'ATG dans cette partie ; on a trouvé que la bentonite est plus stable que les deux charbons et donc si on travaille à des températures plus élevées, on prévu d'avoir d'autre résultats différentes de celle si ou la bentonite va donnée un meilleur résultat, puisque ne perte pas trop de poids aux températures élevées.

### **6.3.5 Les isothermes d'équilibre**

Afin d'obtenir les isothermes de rétention, la concentration initiale du cuivre est variée, en fixant le temps d'agitation à 120 minutes. Les résultats sont représentés sur les figures (6.20). L'application de la linéarisation des modèles classiques d'adsorption Langmuir et Freundlich a donné les résultats suivants :

### 6.3.5.1 Cuivre

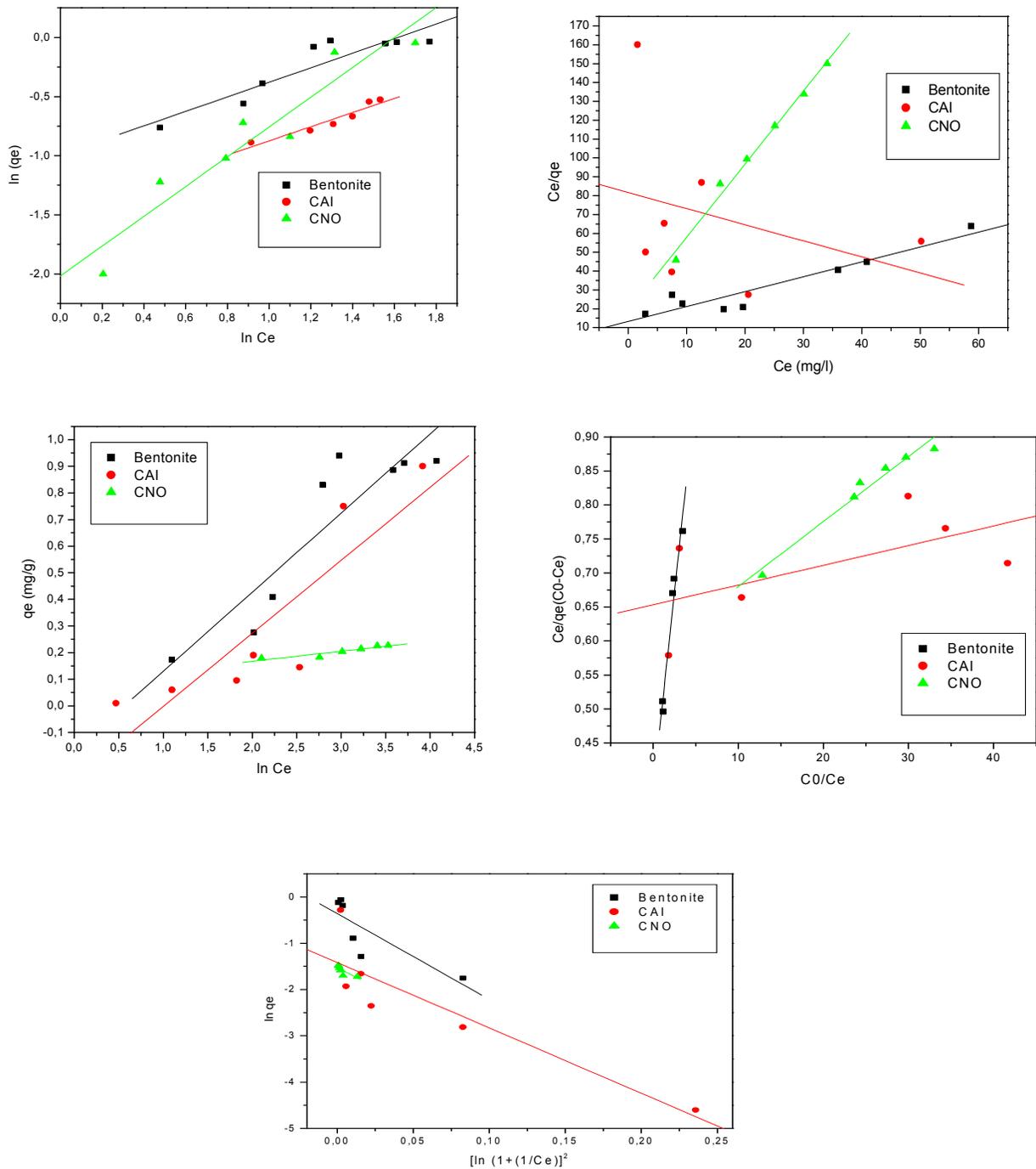


Figure (6.20.a) Linéarisation des isothermes du cuivre sur les trois adsorbants :

(A) Freundlich (B) Langmuir, (C) Temkin; (d) BET (e) DR,  
 $(r_{sl}=0.5 \text{ g/l, } V_a=500 \text{ tr/m, } T=23^\circ\text{C, pH}=1.28, dp=0.5 \text{ mm})$

### 6.3.5.2 Cadmium

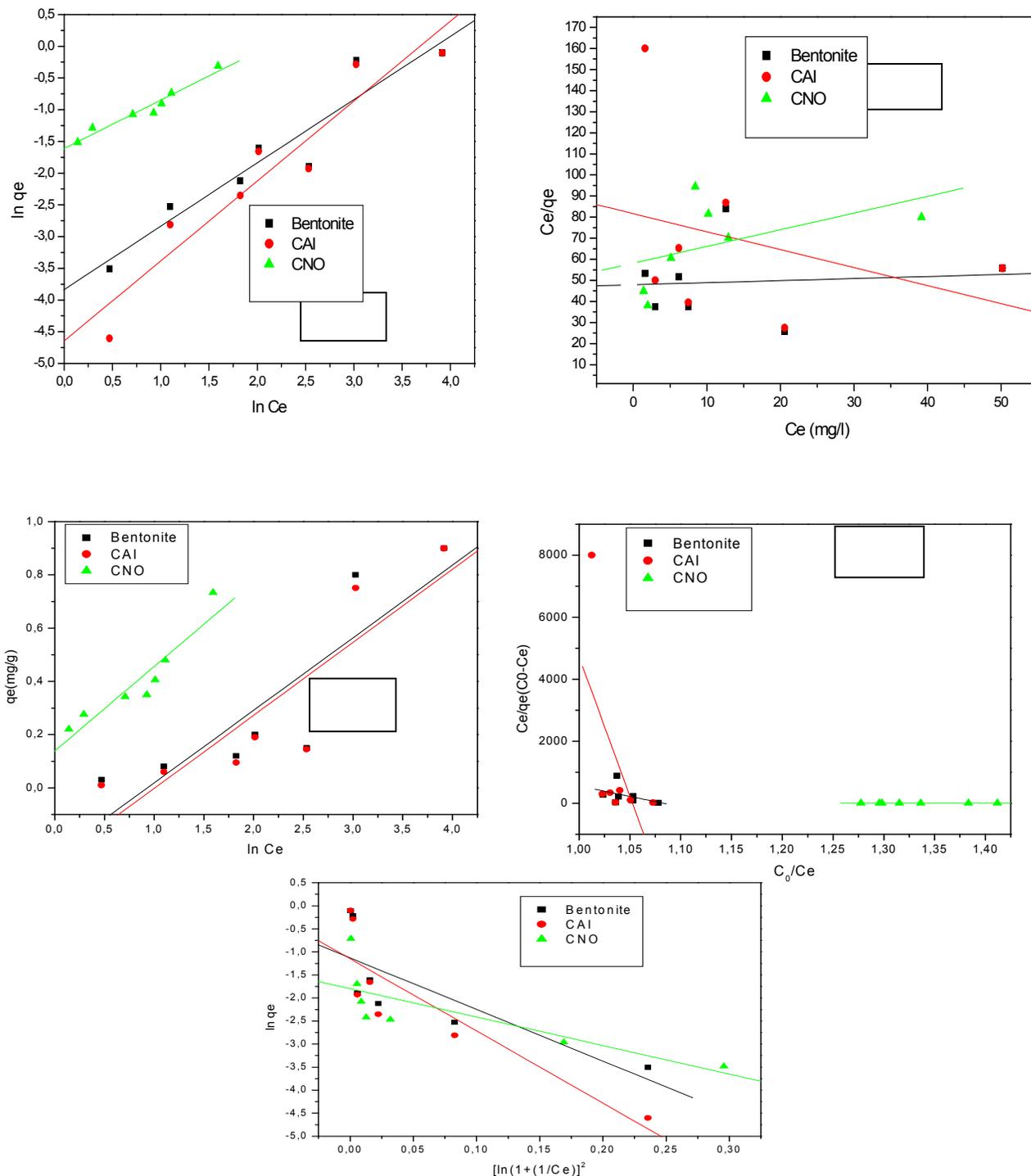


Figure (6.20.b) Linéarisation des isothermes du cadmium sur les trois adsorbants : (A) Freundlich (B) Langmuir, (C) Temkin; (d) BET (e) DR  
 ( $r_{sl}=0.5$  g/l,  $V_a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

### 6.3.5.3 Zinc

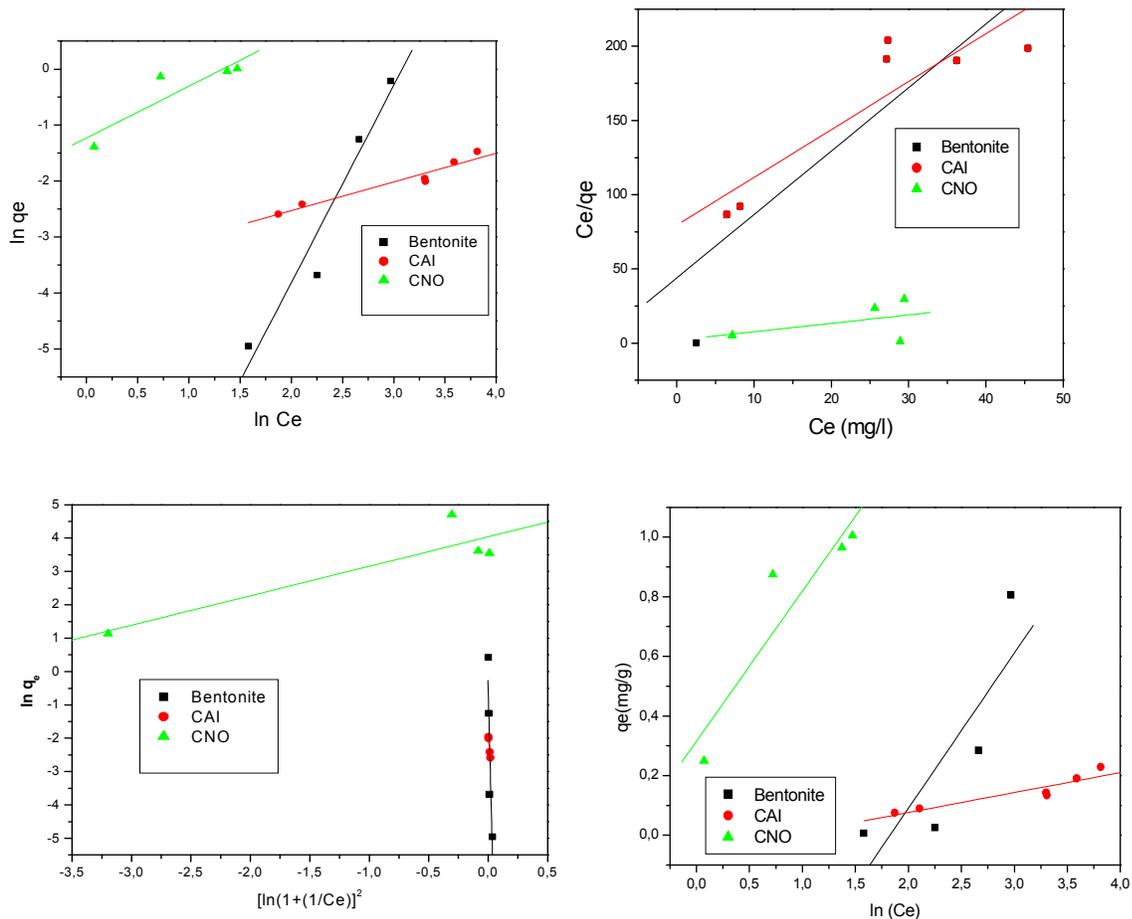


Figure (6.20.c) Linéarisation des isothermes du DBP sur les trois adsorbants :  
 (A) Freundlich (B) Langmuir, (C) Temkin; (d) BET (e) DR, ( $r_{sl} = 0.5$  g/l,  $V_a = 500$  tr/m,  
 $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.28$ ,  $d_p = 0.5$  mm)

Les résultats donnent les constantes suivantes :

**Tableau 6.10 : Constantes des isothermes d'adsorption du DBP.**

Support		Langmuir				Freundlich		
		a[mg/g]	b [l/mg]	R <sub>s</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>t</sub> [(mg/g)/(l/mg) <sup>n</sup> ] <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>	
C AI	Cu	0,75189	0,3104	0,95111-0,97257	0,91251	0,22896	0,99736	0,91907
	Cd	<b>0,87243</b>	<b>0,3490</b>	<b>0,65404-0,98351</b>	<b>0,91510</b>	0,10962	1,25966	0,95244
	Zn	<b>0,87052</b>	<b>0,3094</b>	<b>0,00525-0,03547</b>	<b>0,96024</b>	0,17466	0,19750	0,96720
B ent oni e	Cu	1,263871	0,05983	0,72483-0,90059	0,82408	0,07032	0,61448	0,84497
	Cd	1,29124	0,01203	0,90676-0,99673	0,70778	0,02164	0,59917	0,90391
	Zn	0,56333	0,2922	0,02962-0,11269	0,87052	0,02167	0,5983	0,92710
C NO	Cu	0,25798	0,20298	0,45272-0,79196	0,86820	0,13310	0,52371	0,90244
	Cd	0,26279	0,10136	0,93287-0,98311	0,85291	0,19954	0,51305	0,95250
	Zn	0,47812	0,10256	0,016061-0,06210	0,87410	0,21053	0,41251	0,97840
Support		Temkin			DR			
		b'[(mol/J)/(g/mg)] A <sup>c</sup>	R <sup>2</sup>		B <sub>0</sub>	X <sub>m</sub>	R <sup>2</sup>	
C AI	Cu	8976,59813	0,36554	0,77739	-2,85339	-10,21842	0,62977	
	Cd	8976,59813	0,36554	0,77739	-0,31701	-12,58317	0,76243	
	Zn	<b>3664,3532</b>	<b>0,42125</b>	<b>0,85735</b>	-0,59701	-15,81351	0,71427	
B ent oni e	Cu	8286,29972	0,56998	0,83005	-2,3285	-40,24231	0,80412	
	Cd	9039,21253	0,39438	0,75740	-0,32354	-41,84791	0,62338	
	Zn	4728,88989	0,16107	0,70369	-1,7356	-45,0822	0,81020	
C NO	Cu	65605,94461	1,81958	0,87831	-3,05625	-30,69697	0,68660	
	Cd	7751,27058	1,54673	0,87387	-0,16583	-31,0196	0,62238	
	Zn	4889,95690	1,87021	0,85744	-0,1255	-35,36123	0,64120	

Support		$K_b$ [mg/g]	BET $q_m$	$R^2$
CAI	Cu	1,00444	1,52420	0,37005
	Cd	0,04995	0,00021	0,35708
	Zn	5,15844	0,01561	0,39851
Bentonite	Cu	1,30690	2,01118	0,36056
	Cd	0,07680	0,001791	0,15340
	Zn	0,61930	0,00033	0,46820
CNO	Cu	1,01636	1,68379	0,36678
	Cd	0,15797	0,40565	0,14389
	Zn	1,58421	0,23838	0,22204

Les valeurs de  $R_s$  calculées dans le tableau (6.10) pour chaque adsorbant sont présentées sous formes d'intervalles et sont toutes entre 0 et 1, indiquant que l'adsorption est favorable.

Suivant les valeurs de  $R^2$ , l'adsorption de cuivre, cadmium et zinc présents dans l'acide phosphorique suit tous le modèle de Freundlich, comme le montre le tableau suivant:

**Tableau 6.11 : Les relations des isothermes des métaux lourds sur les trois adsorbants**

Support	Cuivre	Cadmium	Zinc
CAI	$q_e = 0,22896 C_e^{0,99}$	$q_e = 0,10962 C_e^{1,25}$	$q_e = 0,17466 C_e^{0,4}$
Bentonite	$q_e = 0,07032 C_e^{0,61}$	$q_e = 0,02164 C_e^{0,5}$	$q_e = 0,02167 C_e^{0,3}$
CNO	$q_e = 0,13310 C_e^{0,52}$	$q_e = 0,19954 C_e^{0,51}$	$q_e = 0,21053 C_e^{0,4}$

L'isotherme de Freundlich a une origine purement empirique.

En effet contrairement à Langmuir qui suppose que l'enthalpie d'adsorption des fluides sur les solides est une constante avec le taux de recouvrement de la surface du solide, Freundlich

suppose une variation logarithmique de cette enthalpie en fonction du taux de recouvrement et on a :

$$\Delta H_{ads} = \Delta H_{ads0} - \alpha c \ln \theta_r$$

$\alpha c$  : constante

$\theta_r$  : le taux de recouvrement de la surface du solide.

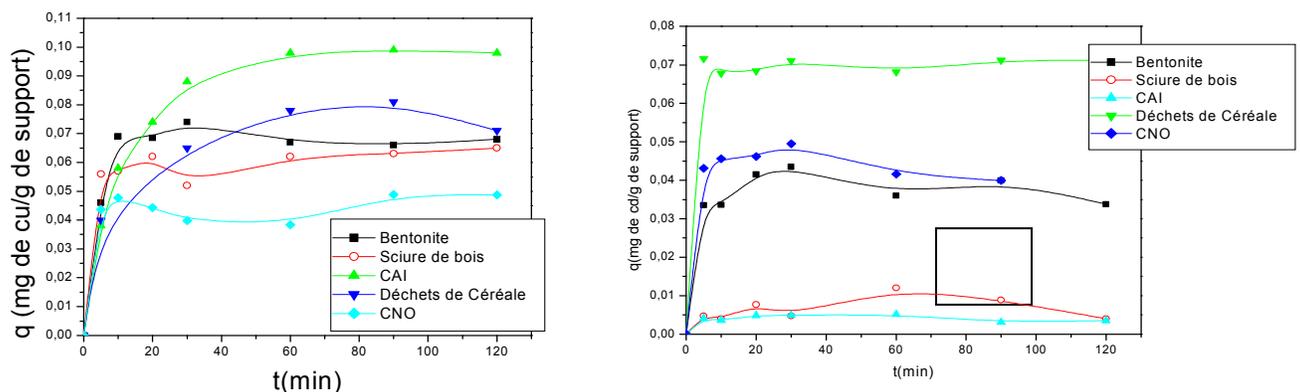
$\Delta H_{ads}$ : l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide

$\Delta H_{ads0}$ : l'enthalpie d'adsorption du fluide sur le solide quand  $\theta_r$  tend vers zéro.

- D'autre part et comme on a vu dans la théorie, la constante  $n$  représente l'interaction mutuelle des espèces adsorbées, les valeurs de  $n > 1$  se trouvent dans la plupart des isothermes de chimisorption [68].  $K_f$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques du système adsorbant-adsorbé et déduites expérimentalement, à une température donnée, où les isothermes sont des droites, En pratique on remarque que le seul cas où  $n > 1$  est celui de la rétention du cadmium sur le charbon actif industriel, indiquant une grande possibilité d'une chimisorption.

### 6.3.6 Effet de la nature du support

La figure (6.21) montre l'effet de la nature de support sur la rétention du cadmium présent dans l'acide phosphorique, pour une concentration initiale de cadmium 3 ppm, où les différents adsorbants suivants ont été testés : charbon actif, bentonite, sciure de bois, déchets de céréales et charbon issu des noyaux d'olive.



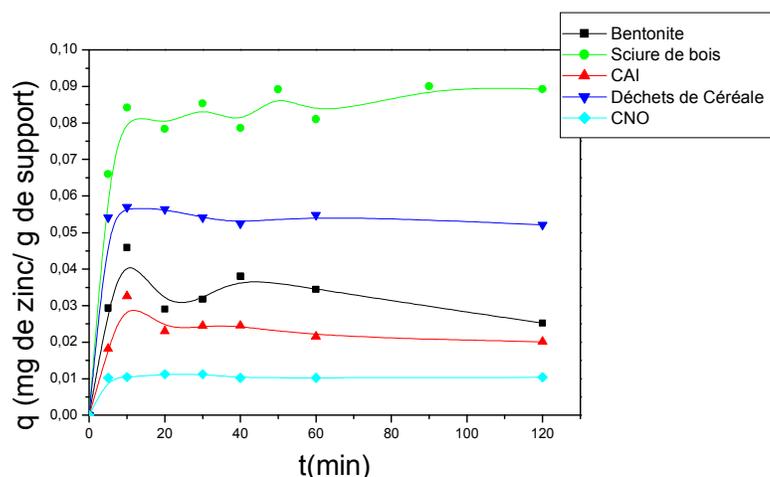


Figure (6.21) : Effet de la nature de support sur la rétention des cations de cadmium en utilisant plusieurs supports, (A) Cu, (B) Cd, (C) Zn ( $C_0=6, 3, 10$  mg/l,  $V_a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $dp=0.5$  mm)

Le CAI s'avère toujours être le meilleur support pour l'élimination des cations de cuivre, cadmium et zinc cela est expliqué par sa grande surface spécifique par rapport aux autres adsorbants comme le montre le chapitre 5 (caractérisation des adsorbants).

Donc comme vu dans la théorie la capacité d'un solide à adsorbé est due à ses propriétés caractéristiques, comme :

- Les propriétés physiques [117] : forme (poudre, granulé...); dimensions, surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ); distribution des diamètres de pores; volume poreux; densité (apparente, réelle..), tenue mécanique; tenue de température; ...etc
- Les propriétés chimiques [117] : affinités polaires (hydrophile/phobe); teneur en eau; teneur en composé soluble; taux de cendre; désorbabilité; propriétés catalitiques...etc

### 6.3.7 Détermination de l'ordre de la cinétique de fixation

La cinétique chimique a pour objet d'étudier la vitesse de formation, de proposer des mécanismes, donc de définir des chemins réactionnels. La cinétique commence par la cinétique empirique, c'est à dire la détermination des relations algébriques entre la concentration et le temps.

On présente quatre tests : Cinétique du 1er ordre, Cinétique du 2ème ordre, Modèle de la diffusion intra particulaire, Modèle d'Elovich de la rétention des trois cations de cuivre, cadmium, et zinc sur les trois adsorbants : CAI, CNO et la bentonite :

Modèle de la diffusion intra particulaire, Modèle d'Elovich de la rétention des trois cations de cuivre, cadmium, et zinc sur les trois adsorbants : CAI, CNO et la bentonite :

### 6.3.7.1 Cuivre

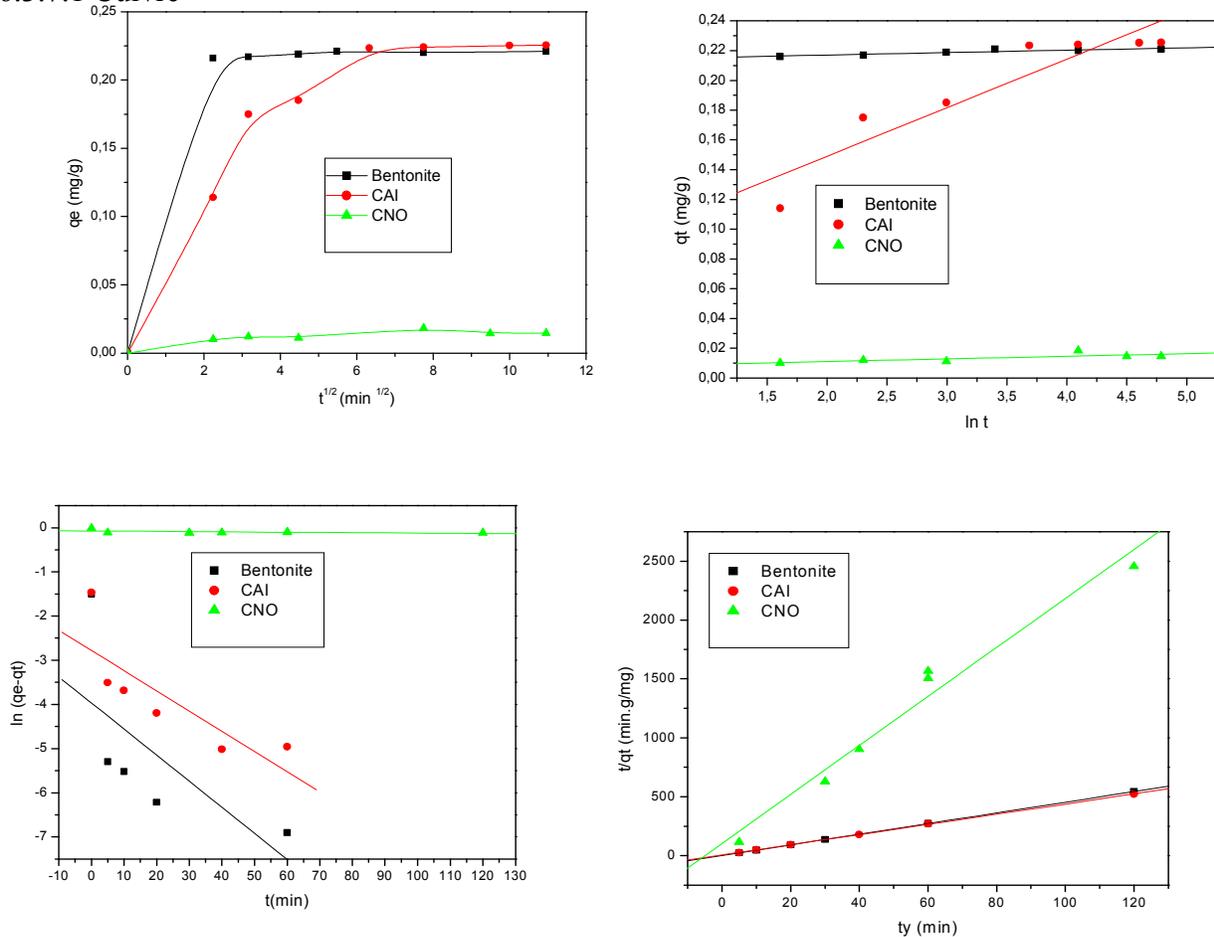


Figure (6.22.a) Test d'une cinétique du premier ordre pour la rétention du cuivre présent dans l'acide phosphorique sur : (A) Premier ordre (B) Deuxième ordre (C) Diffusion intra particulaire (D) Elovich ; ( $C_0=2$  mg/l,  $V_a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.7.2 Cadmium

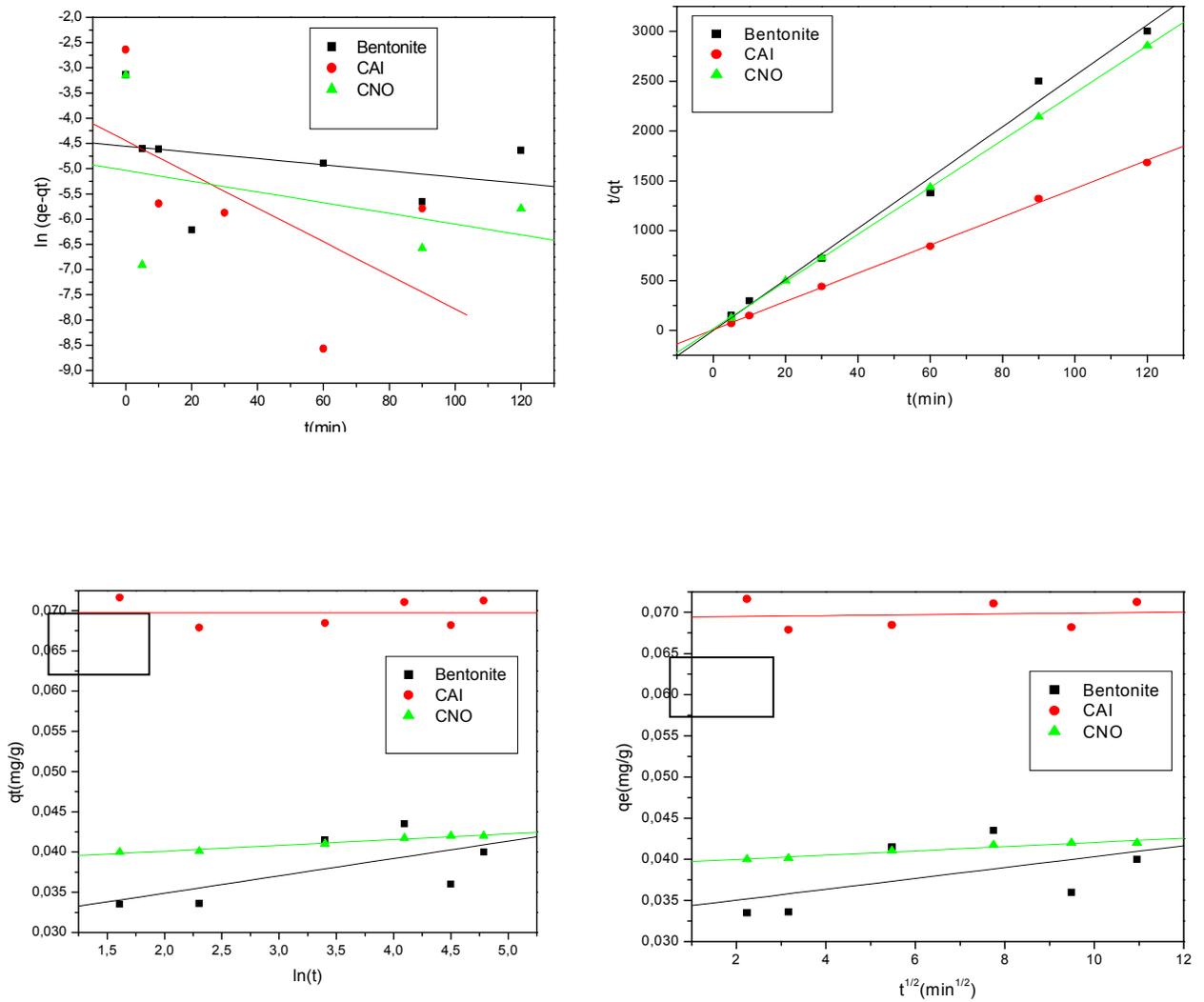


Figure (6.22.b) Test d'une cinétique du premier ordre pour la rétention du cadmium présent dans l'acide phosphorique sur (A) Premier ordre (B) Deuxième ordre (C) Diffusion intra particule (D) Elovich, ( $C_0=3$  mg/l,  $V_a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

### 6.3.7.3 Zinc

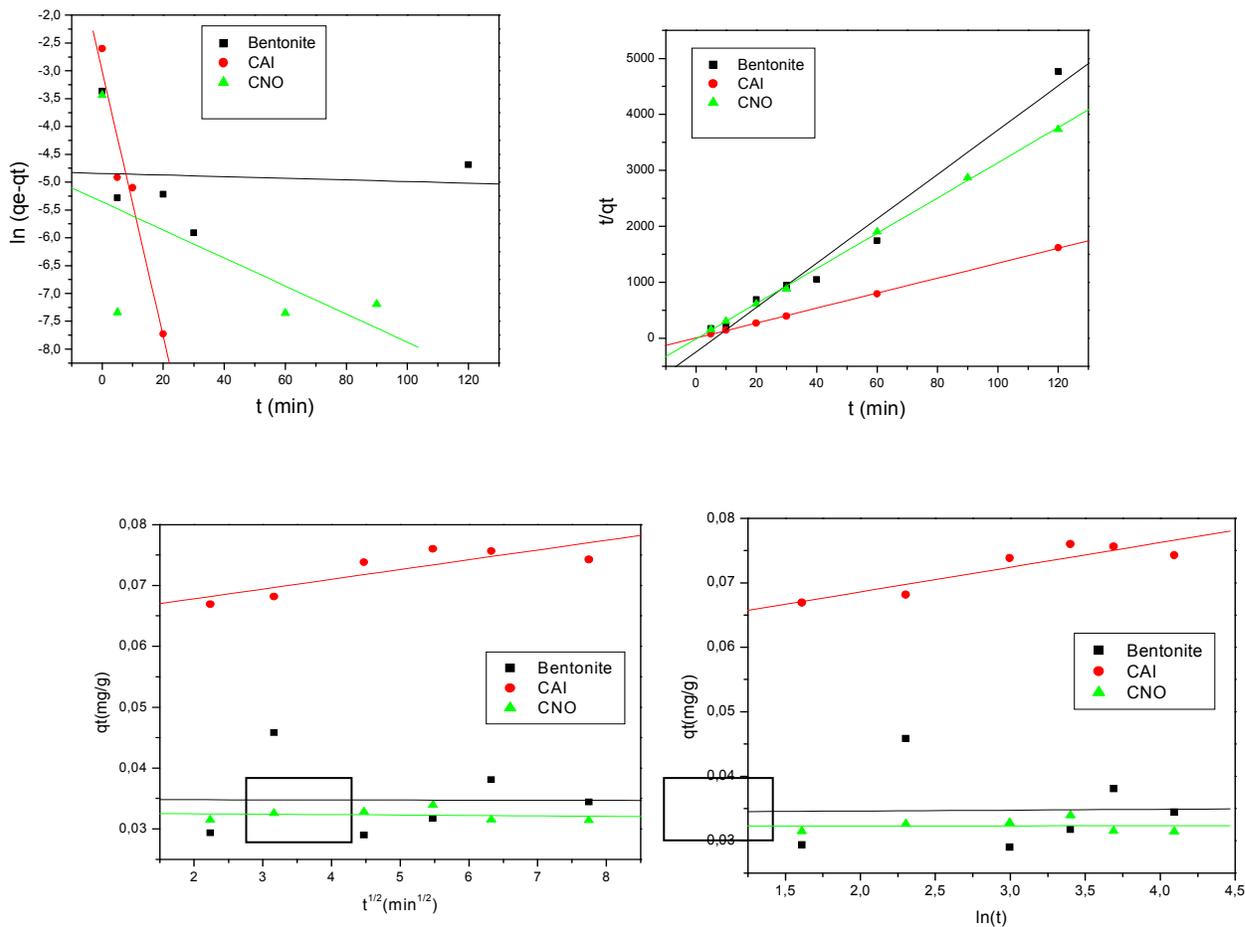


Figure (6.22.c) Test d'une cinétique du premier ordre pour la rétention du zinc présent dans l'acide phosphorique sur (A) Premier ordre (B) Deuxième ordre (C) Diffusion intra particule (D) Elovich, ( $C_0=10$  mg/l,  $V_a=500$ tr/m,  $r_{sl}=2$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d_p=0.5$  mm)

Les constantes des cinétiques étudiées sont regroupées dans le tableau suivant :

**Tableau 6.12 : Constantes de cinétique d'ordre 1, 2 et du modèle de la diffusion intra particule d'adsorption des métaux lourds**

Support	Cinétique du 1er ordre		Cinétique du 2ème ordre		
	Facteur de corrélation	$K_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	Facteur de corrélation	$K_2$ [ $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ]	
CAI	Cu	-0,67705	0,05900	0,99970	2,82050
	Cd	-0,29829	0,06121	0,99481	2,82488
	Zn	-0,81172	0,04573	0,99992	3,08574
Bentonite	Cu	-0,81172	0,00573	0,99992	3,08574
	Cd	-0,58821	0,00335	0,99948	3,94564
	Zn	-0,29829	0,00612	0,99349	4,074909
CNO	Cu	-0,50215	0,00302	0,98363	4,20769
	Cd	-0,37612	0,00061	0,99998	3,84030
	Zn	-0,31240	0,00548	0,9450	4,01560

Support	Modèle de la diffusion intra particulaire		Modèle d'Elovich			
	Facteur de corrélation	$K_{\text{int}}$ [ $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}^{1/2}$ ]	Facteur de corrélation	$\alpha$ [ $\text{mg}/\text{g}\cdot\text{min}$ ]	$\beta$ [ $\text{g}/\text{mg}$ ]	
CAI Cd	Cu	0,9981	0,05454	0,92763	0,42300	300,61849
	Cd	0,80776	$5,37696\cdot 10^{-5}$	-0,00179	0,13254	541,51900
	Zn	0,83464	0,0016	0,90026	2,54185	611,78010
Bentonite	Cu	0,9597	0,07379	0,90665	$6,62861\cdot 10^{-5}$	609,75609
	Cd	0,54203	$6,60501\cdot 10^{-4}$	0,64308	3040,44860	462,96296
	Zn	-0,00537	$-1,68989\cdot 10^{-5}$	0,01796	$3,2576\cdot 10^{-5}$	802,49678
CNO	Cu	0,98178	0,00395	0,75234	0,12985	568,18181
	Cd	0,97407	$2,57561\cdot 10^{-4}$	0,98475	0,19882	135,55265
	Zn	-0,1296	$-6,44626\cdot 10^{-5}$	0,00739	0,12303	127,24800

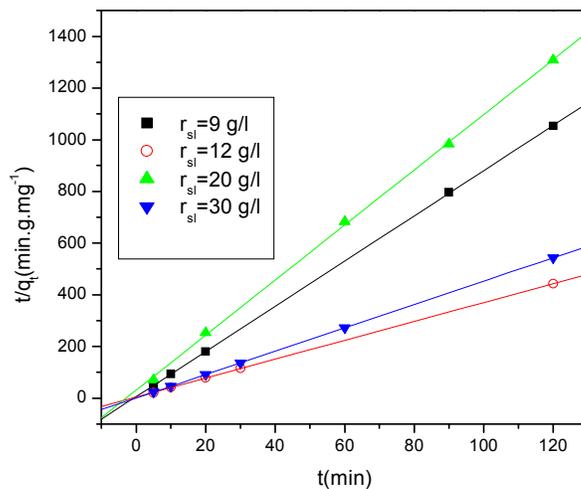
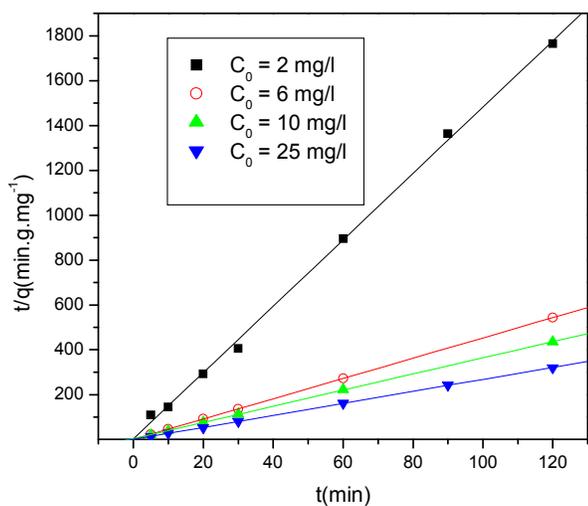
À partir des régressions linéaires des quatre tests, il peut être conclu que la rétention de tous les métaux lourds sur tous les adsorbants sont beaucoup mieux représentée par une cinétique du 2ème ordre. Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [95].

### 6.3.8 Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique de la rétention du deuxième ordre

L'application de la cinétique du deuxième ordre pour les différents tests des paramètres physico chimiques étudiées auparavant (concentration initiale du polluant, vitesse d'agitation, température, et rapport solide liquide) est montrée sur les figures suivantes pour les trois adsorbants : CAI, CNO et bentonite.

#### 6.3.8.1 Cuivre

##### a- CAI



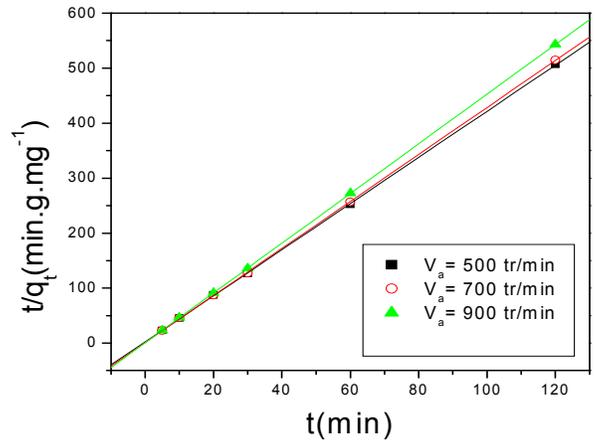
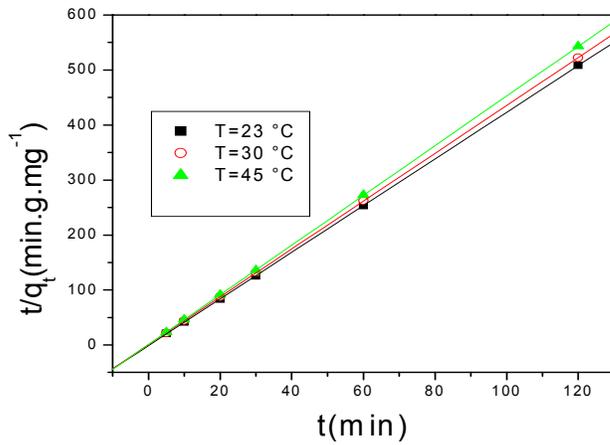
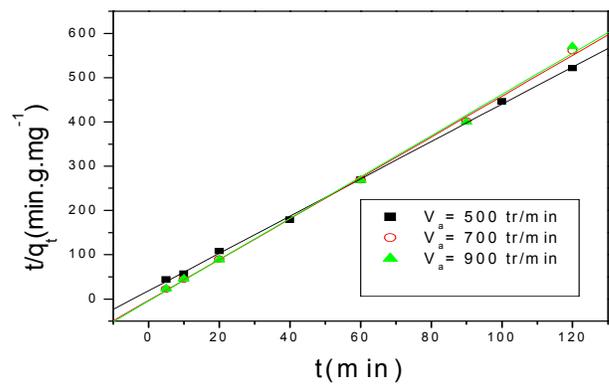
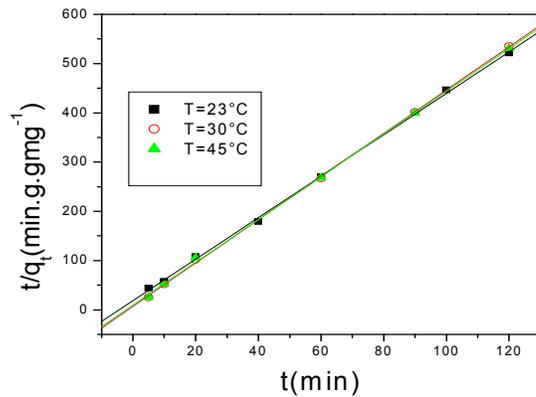
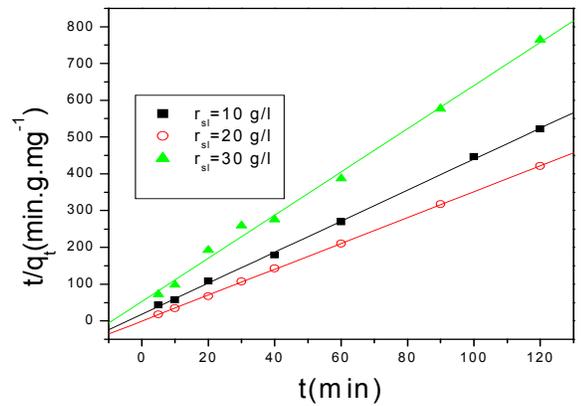
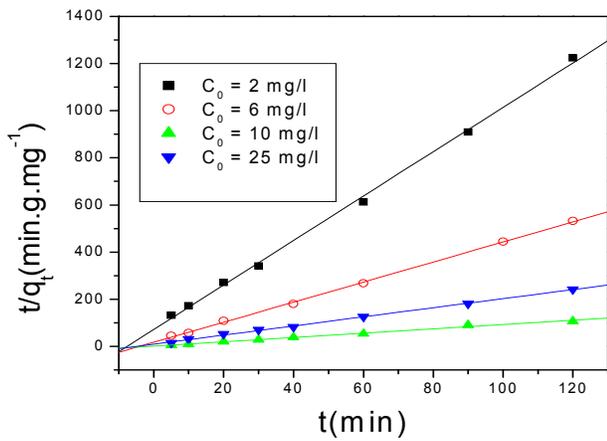


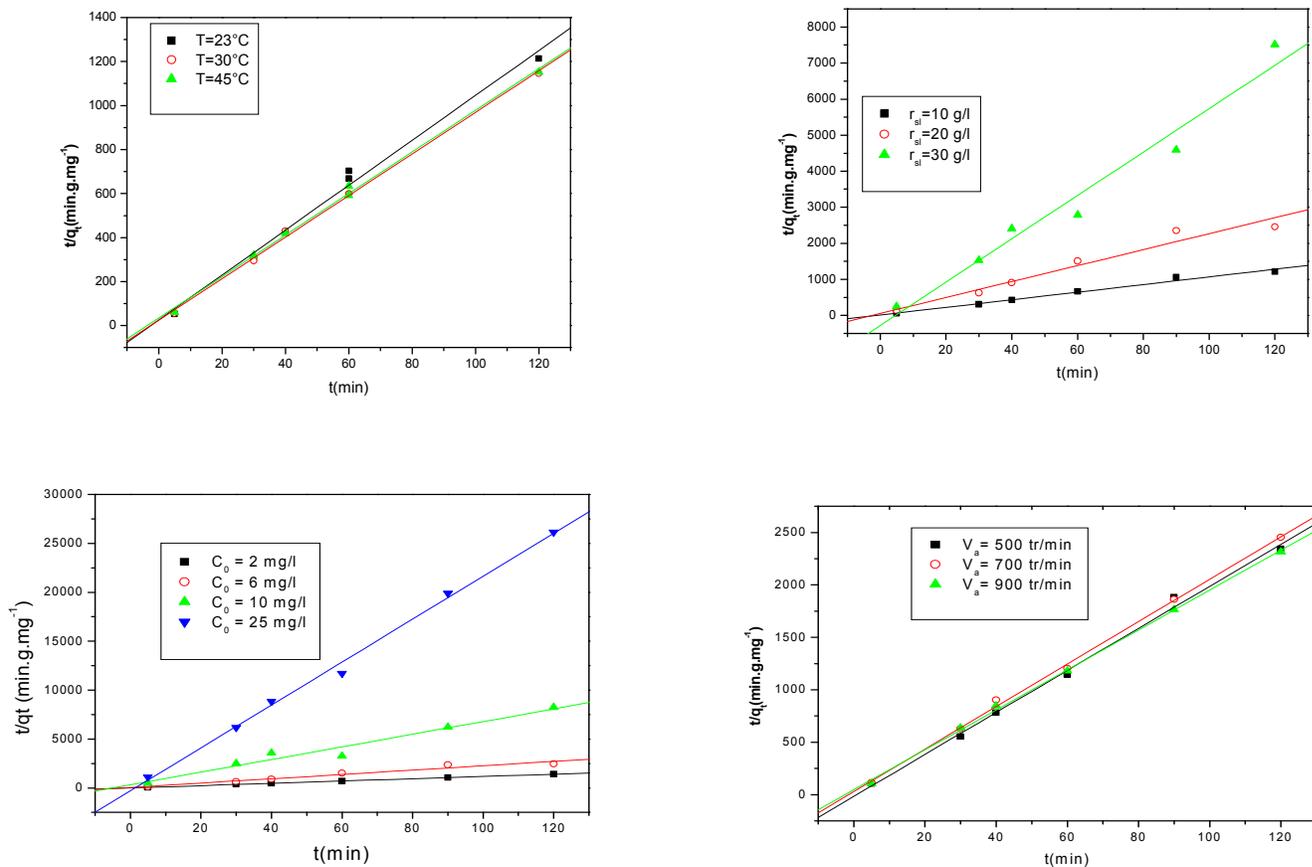
Figure (6.23.a) effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur CAI ; concentration initiale, (B) rapport solide/liquide (C) température, (D) vitesse d'agitation; (pH=1.28, dp=0.5 mm)

### b- Bentonite



**Figure (6.23.b) effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur la bentonite ; (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide (C) température ,(D) vitesse d’agitation; (pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**C- CNO**



**figure (6.23.c) effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur CNO ; (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide**

**Tableau 6.13.a : Les constantes de cinétique d’ordre 2 d’adsorption du cuivre**

Paramètre varié	C <sub>0</sub> [mg/l]		C <sub>0</sub>	V <sub>a</sub> [tr/min]	Constante de Cinétique Du 2ème ordre K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )		
					CAI	Bentonite	CNO
C <sub>0</sub> [mg/l]	2		23	500	7,83236	1,23292	1,60667
	6		23	500	2,82054	1,06999	1,8775
	10		23	500	3,22875	1,18688	9,13993
	25		23	500	2,42020	0,37881	3,80225
r <sub>s1</sub> [g/l]	6		23	500	13,92826	0,96046	9,50362
	6		23	500	3,087810	0,92866	9,139930
	6		23	500	3,69460	0,64906	1,86507
T[°C]	6		23	500	1,74891	0,96046	4,07560
	6		30	500	2,82054	2,03413	3,71275
	6		45	500	4,86599	2,86277	2,64823
V <sub>a</sub> [tr/min]	6		23	500	8,21046	0,96046	2,50781
	6		23	700	1,01079	0,76587	1,44308
	6		23	900	27,82054	0,93172	7,726013

### 6.3.8.2 Cadmium

a- CAI

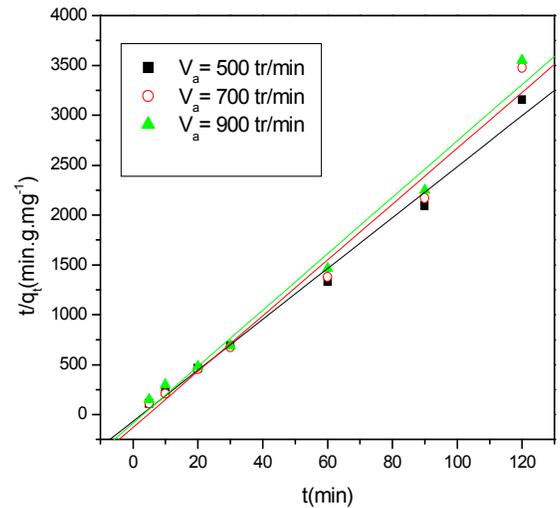
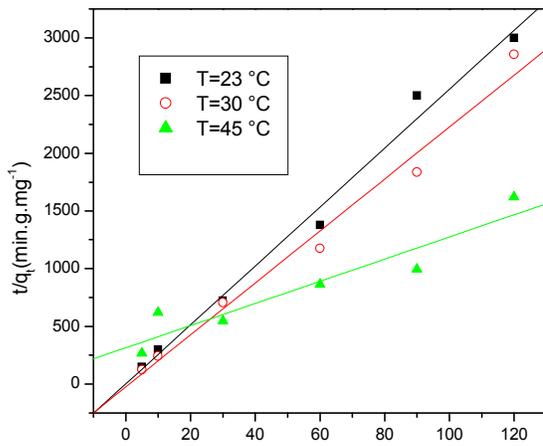
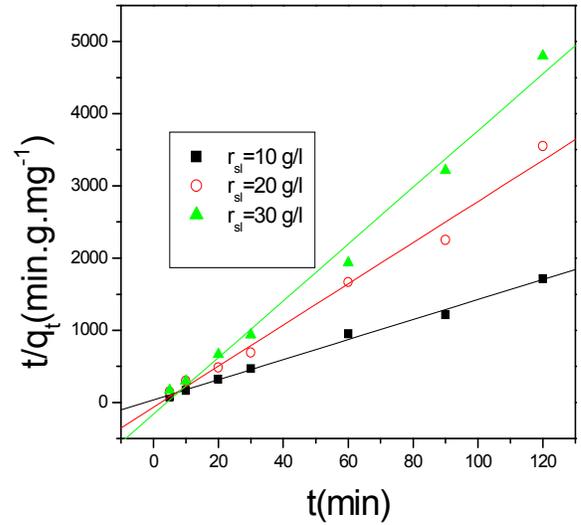
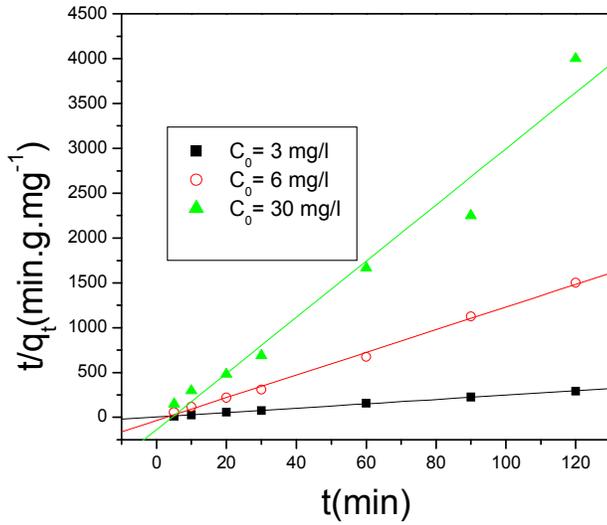
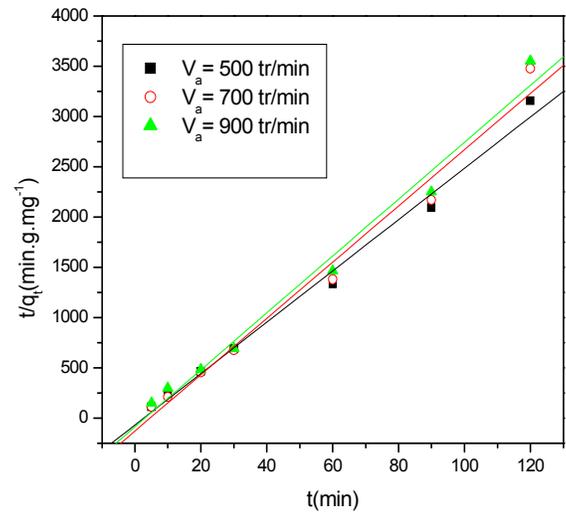
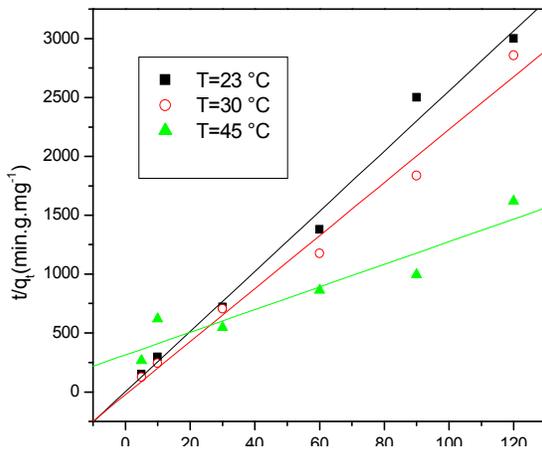
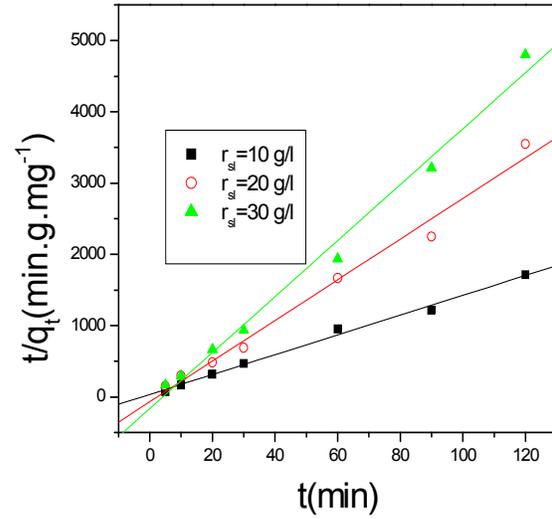
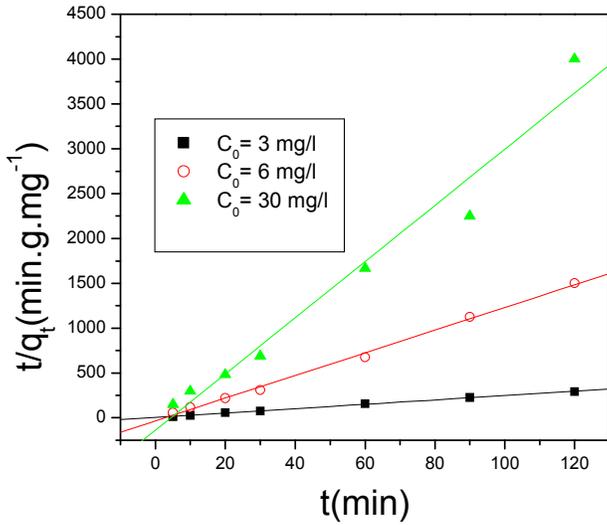


Figure (6.24.a) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cadmium sur le CAI ; (A) concentration initiale , (B) rapport solide/liquide (C) température ,(D) vitesse d'agitation; ( pH=1,28, dp=0,5 mm)

**b- La bentonite**



**Figure (6.24.b) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cadmium sur la bentonite ; (A ) concentration initiale , (B) rapport solide/liquide**

**(C ) température ,(D) vitesse d'agitation; (pH=1,28, dp=0,5 mm)**

## C- CNO

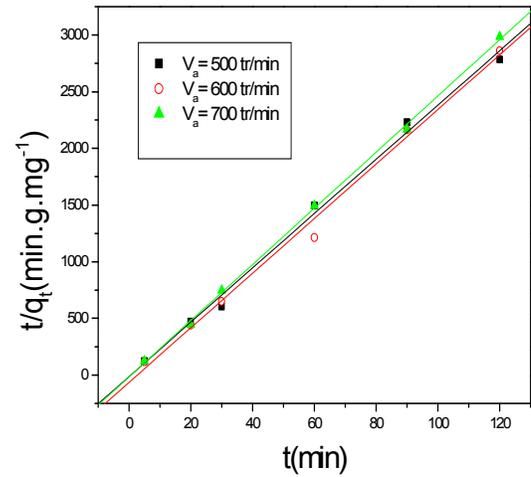
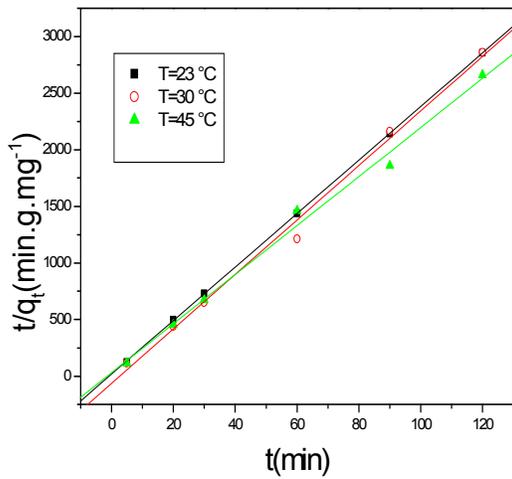
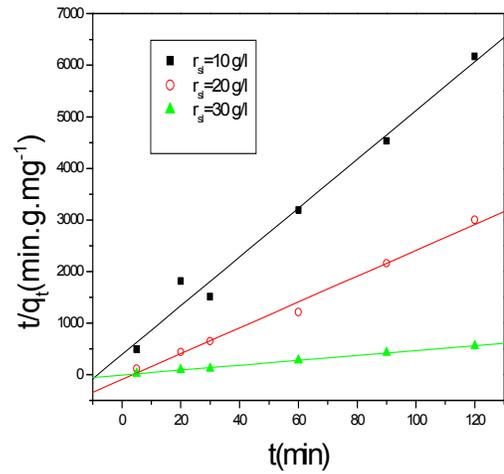
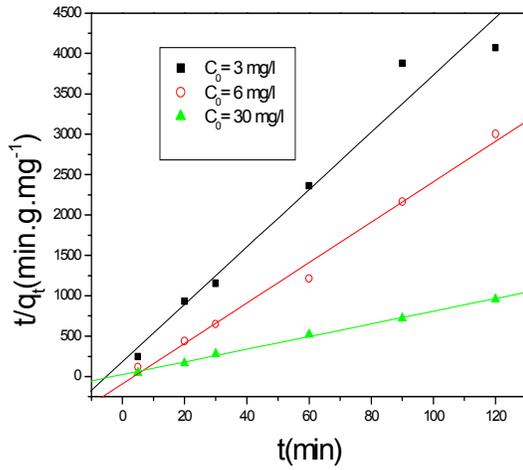


Figure (6.24.c) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cadmium sur CNO ; (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide

(C) température ,(D) vitesse d'agitation

**Tableau 6.13.b : Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du cadmium**

Paramètre varié	C <sub>0</sub> [mg/l]	r	C <sub>0</sub>	V a	Constante de Cinétique Du 2ème ordre K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )		
					CAI	Bentonite	CNO
C <sub>0</sub> [mg/l]			2	500	1,33413	1,33413	6,93117
			3	500	0,76073	0,76073	6,76764
			3	500	0,12659	0,12659	2,64082
r <sub>sl</sub> [g/l]			3	500	5,39660	5,39660	5,70948
			3	500	0,39708	0,39708	6,76764
			3	500	0,14054	0,14054	3,50035
T[°C]			3	500	0,29449	2,48	2,84039
			0	500	2,06900	2,6981	8,98677
			5	500	2,48248	0,29491	5,98059
V <sub>a</sub> [tr/min]			3	500	0,65255	0,65255	2,69245
			3	700	0,07190	0,07190	8,98677
			3	900	0,03426	0,03426	37,82815

### 6.3.8.3 Zinc

#### a- Bentonite

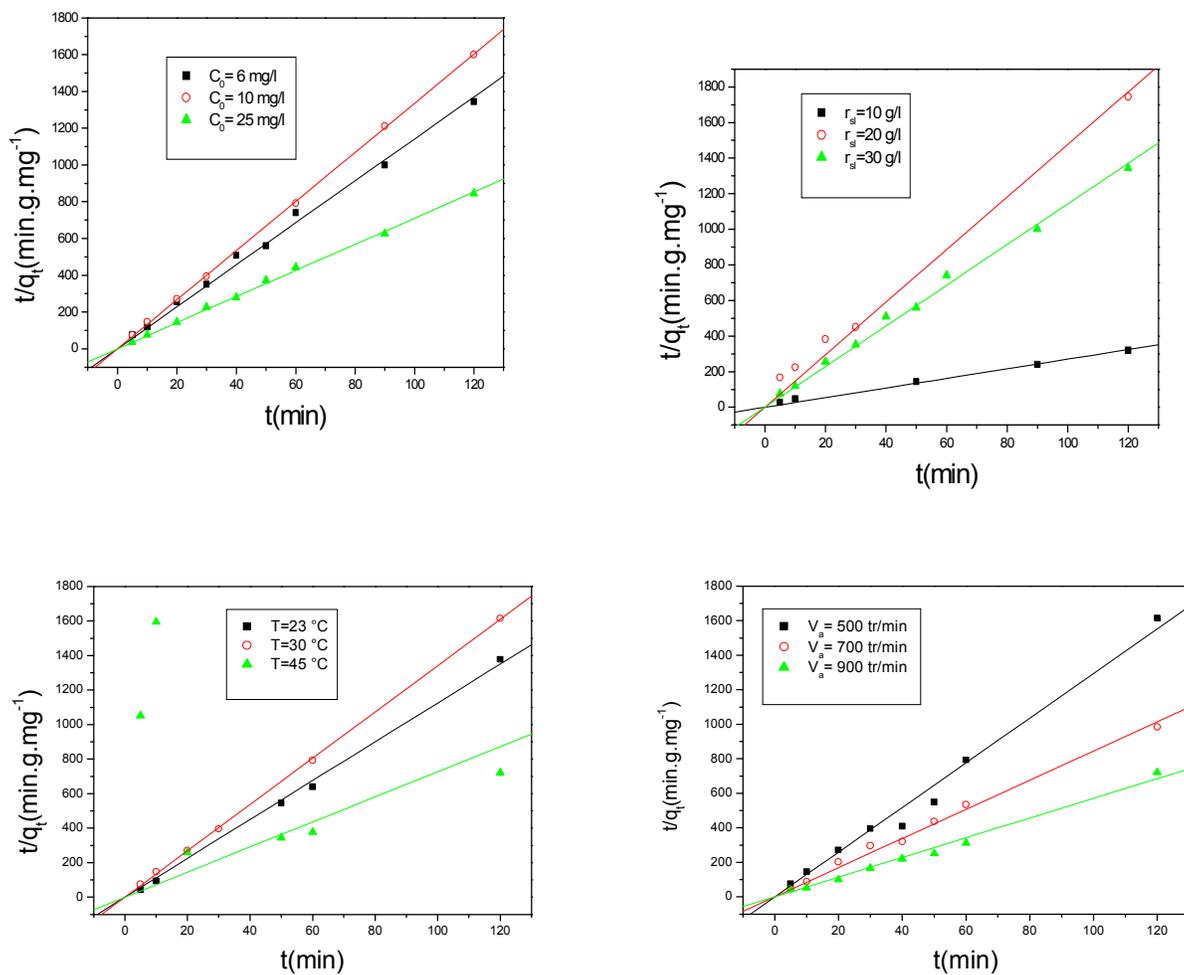


Figure (6.25.a) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur la bentonite, (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide (C) température ,(D) vitesse d'agitation

b) CAI

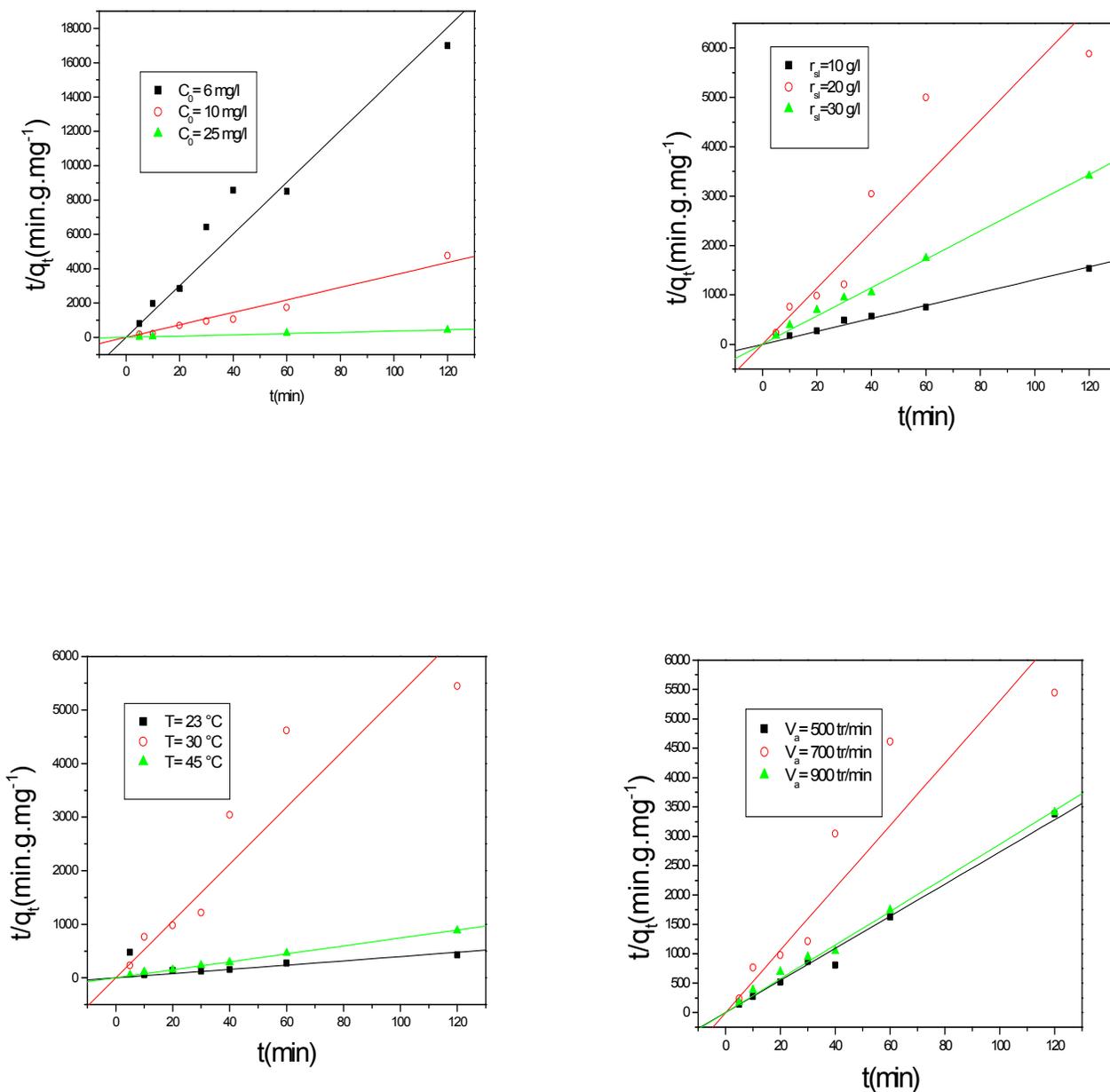


Figure (6.25.b) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur le CAI ; (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide

(C) température, (D) vitesse d'agitation; (pH=1.28, dp=0.5 mm)

## C-CNO

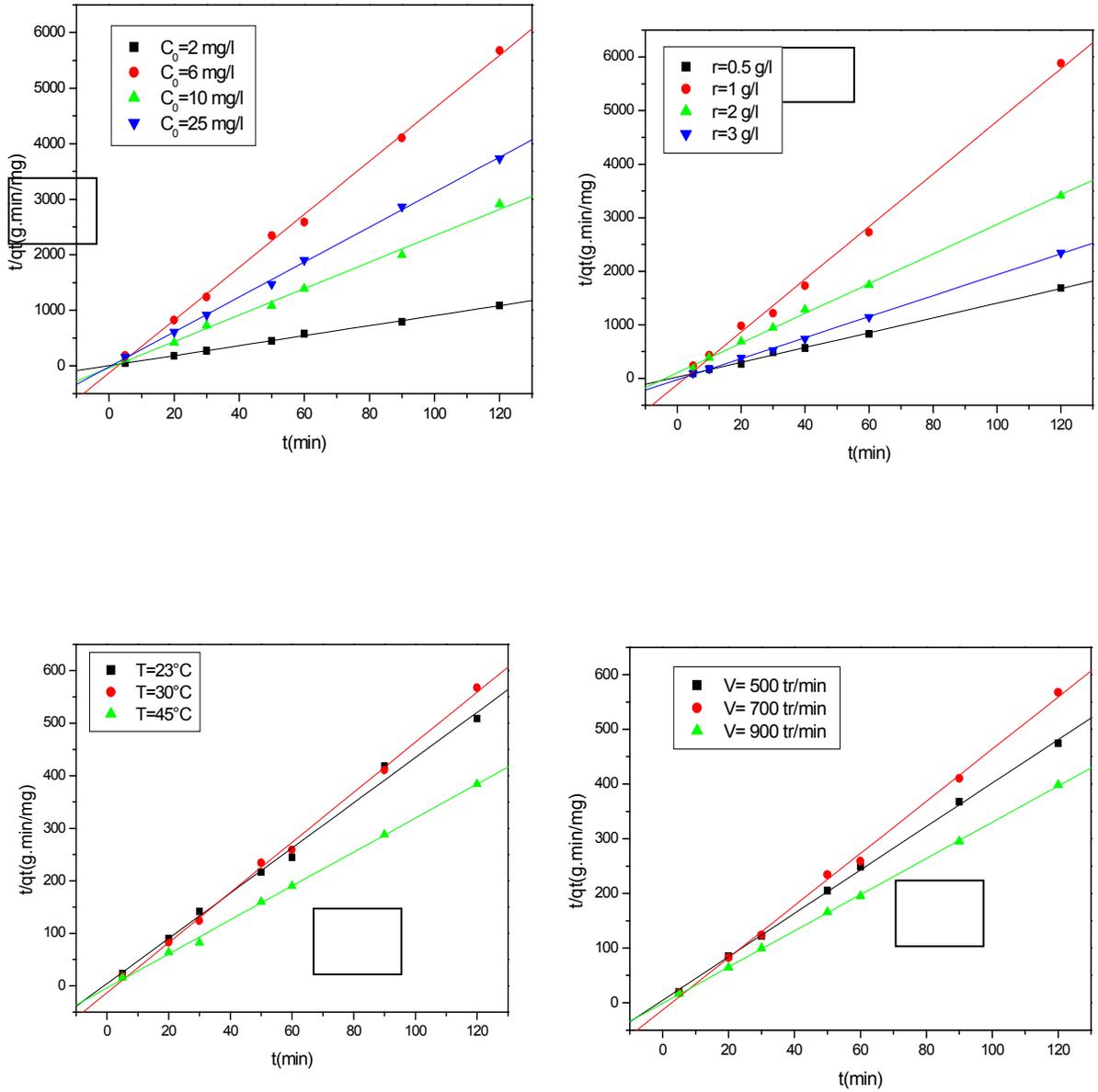


Figure (6.25.c) Effet des paramètres physico- chimique sur la cinétique du 2ème ordre du cuivre sur le CNO ; (A) concentration initiale, (B) rapport solide/liquide

(C) température, (D) vitesse d'agitation; (pH=1.28, dp=0.5 mm)

**Tableau 6.13.c : Les constantes de cinétique d'ordre 2 d'adsorption du zinc**

Paramètre varié	C [mg/l]	s [g/l]	[°C]	V <sub>a</sub> [tr/min]	Constante de Cinétique Du 2ème ordre K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )		
					CAI	Bentonite	CNO
C <sub>0</sub> [mg/l]	8	0	3	500	3,82012	8,36996	4,38326
	1	0	3	500	5,30156	6,41048	5,72943
	2	0	3	500	4,03594	1,00606	1,44937
		0	3				
r <sub>sl</sub> [g/l]	1	5	3	500	4,03082	1,69580	7,44821
	1	0	3	500	2,26000	9,09995	2,1264
	1	0	3	500	0,35989	10,6627	7,19673
	1	5	3				15,78800
T[°C]	1	0	3	500	0,18450	0,01806	4,50368
	1	0	0	500	5,10780	6,28430	1,74257
	1	0	0	500	5,87775	10,6627	2,69837
	1	0	5				
V <sub>a</sub> [tr/min]	1	0	3	500	2,28123	0,01806	3,29677
	1	0	3	700	2,62500	6,28430	1,74257
	1	0	3	100	7,09580	2,94573	12,37831
	1	0	3				

### 6.3.9 Calcul des paramètres thermodynamiques

Le calcul des paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention.

La représentation graphique de  $\ln K_2 = f(1/T)$  permet de calculer  $E_a$

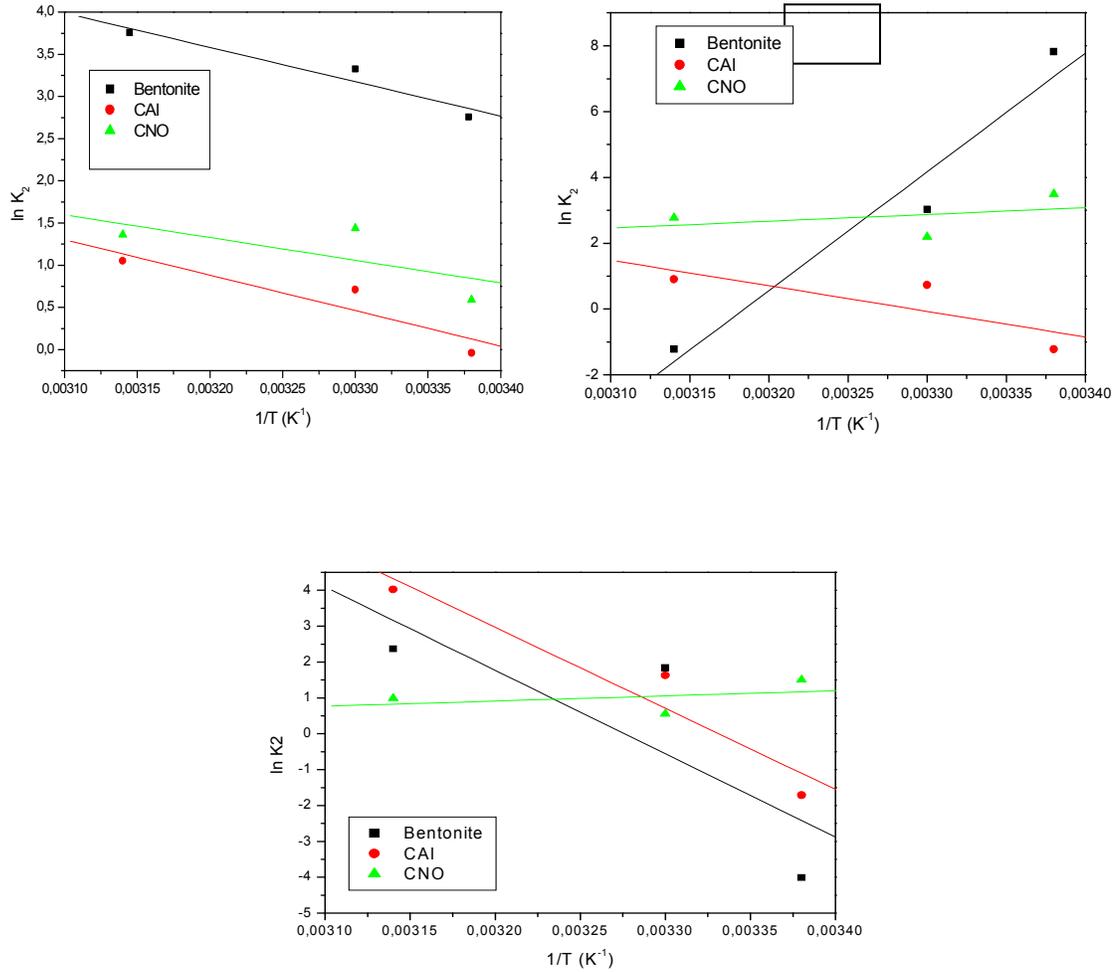
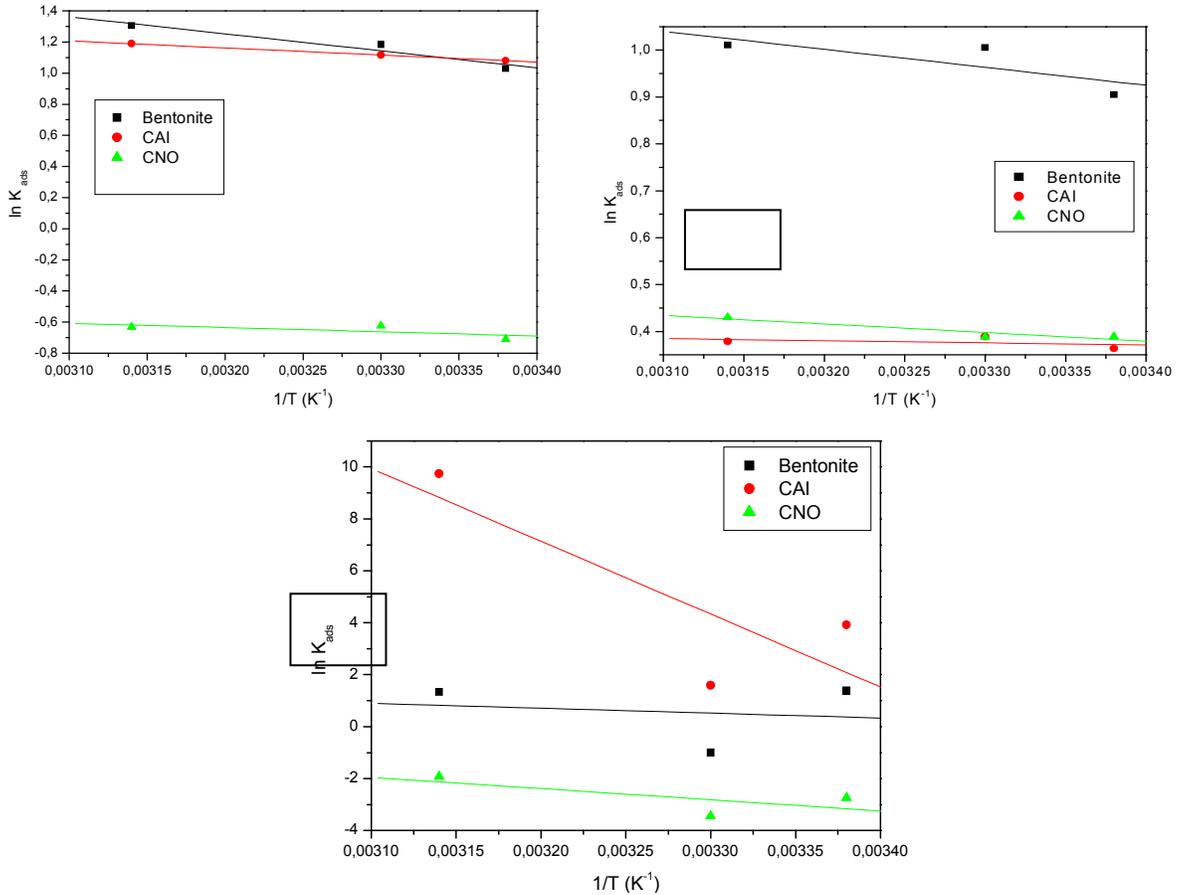


Figure (6.26) Variation de la constante de vitesse en fonction de la température pour (A) Cuivre, (B) Cadmium, (C) Zinc (pH=1.28, dp=0.5 mm)

**b- Calcul de l'enthalpie de la réaction**

La représentation graphique de  $\ln K_{ads} = f(1/T)$  permet de calculer  $\Delta H$



**Figure (6.27) Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température pour (A) Cuivre, (B) Cadmium, (C) Zinc ; (pH=1.28, dp=0.5 mm)**

**C- L'énergie de Gibbs et l'entropie apparente d'adsorption 181**

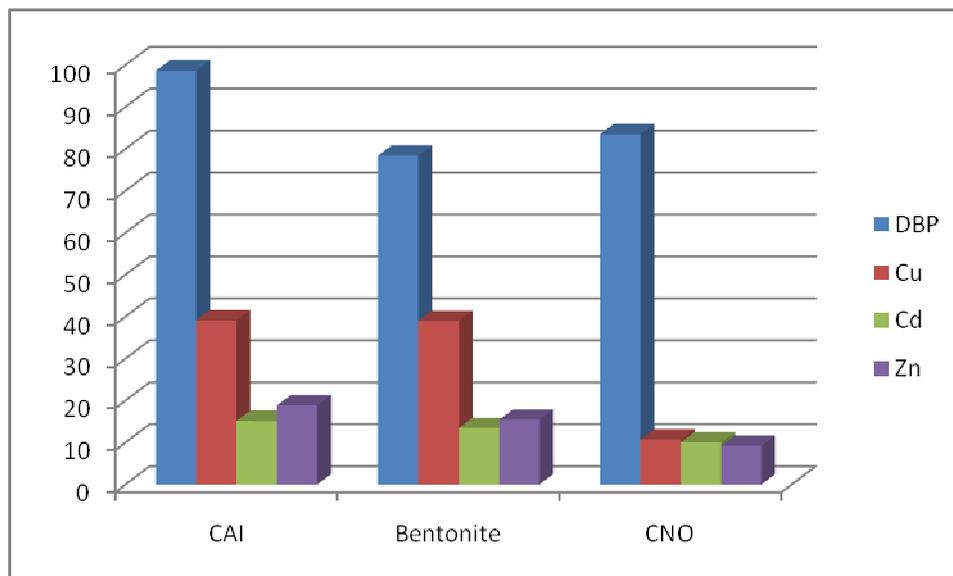
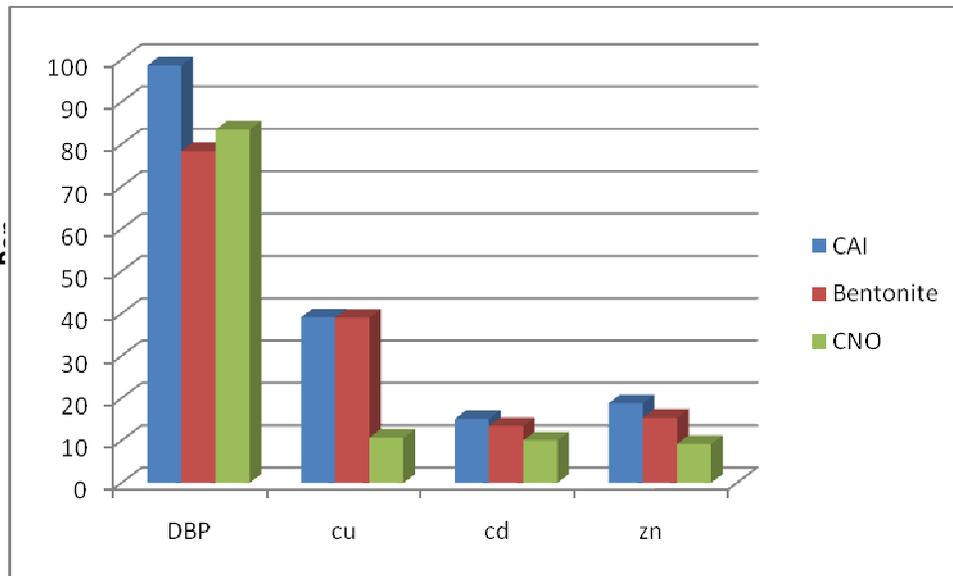
**Tableau 6.14 : Les constantes de thermodynamique d'adsorption des métaux lourds**

Support	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (J/mole.)	$\Delta G$ (KJ/mole)			E (KJ/mole)	
			23°C	30°C	45°C		
CAI	Cu	3,94794	-1,05806	31,37875	31,29434	31,11347	33,87078
	Cd	0,37077	-4,34863	20,91642	30,94686	31,01209	34,65024
	Zn	3.768214	-2.86057	20,51768	20.81438	20,95336	34.94794
Bent	Cu	17,68214	-0,81438	-1,52108	31,37538	-1,06316	34,94794
	Cd	13,18622	-0,52417	-2,29693	32,42660	-2,70446	29,92354
	Zn	11.0314	-0.06628	-0,91785	34.882222	-2,15226	15.94032
CNO	Cu	2,65043	-1,96709	2,06817	42,05440	2,02489	22,40556
	Cd	1,53447	-1,36912	5,94278	41,00136	1,12690	17,11432
	Zn	5.13420	-1510653	7,76353	41.165820	5,68899	20.46983

Les valeurs positives de  $\Delta H$  indiquent que les réactions d'adsorption des éléments de cuivre, cadmium et zinc sur les trois adsorbants sont endothermiques. Les valeurs de  $\Delta S$  sont plus ou moins négligeables ce qui signifie qu'il n'y a pas de désordre des molécules lors de l'adsorption. Les valeurs négatives de la variation d'énergie libre à température ambiante indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. Le fait que l'adsorption soit endothermique et la variation d'entropie soit négligeable donne forcément des valeurs négatives pour G.

### 6.3.10 Etude de la sélectivité entre métaux et matière organique dans le cas d'adsorption indépendante

Dans cette partie on va résumer tous ce qu'on a fait par comparaison de la sélectivité des retentions d'adsorption indépendante des éléments de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les trois adsorbants, d'une part, et d'autre part par comparaison entre les rendements des trois adsorbants pour les quatre adsorbats, et cela pour une concentration initiale constante pour tous les adsorbats égale à 25 mg/l. les histogrammes suivants présentent les résultats trouvés :



**Figure (6-28) : Comparaison entre les rendements d'adsorption indépendante par rapport aux (A) Adsorbants (B) éléments présents dans l'acide phosphorique**

**( $C_0=25\text{mg/l}$ ,  $r_{sl} = 2 \text{ g/l}$ ,  $V_a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $\text{dp}=0.5 \text{ mm}$ )**

**Pour l'histogramme (A) :**

On remarque que les rendements de rétention des adsorbants dans le cas d'adsorption indépendante suivent l'ordre suivant

- pour tous les métaux lourds : CAI>Bentonite>CNO
- pour le DBP : CAI> CNO > Bentonite

### **Pour l'histogramme (B) :**

En comparant les résultats par rapports aux adsorbats on remarque toujours que l'ordre de rétention est DBP > Cu > Zn > Cd, et cela quelque soit l'adsorbant.

Pour expliquer ce résultat une étude [111] prouve que l'adsorption augmente :

avec le nombre de double liaison,

quand on se rapproche de la coplanarité,

avec la symétrie de la molécule.

Plus la tension de vapeur est élevée, moins l'adsorption est efficace (100 Pa à 20°).

Plus la molécule est soluble, moins l'adsorption est bonne (500 mg/l).

Plus l'ionisation est importante, moins l'adsorption est bonne. (La possibilité d'adsorber une molécule ionisable est la plus grande quand le pH est voisin du pKa)

Plus la taille de la molécule est importante, plus le rendement massique augmente et plus la cinétique est faible (mauvaise diffusion).

Structure moléculaire : plus on a d'électrons délocalisés, plus l'adsorption est élevée (à nombre de carbones égal, aromatique > aliphatique).

Les groupements C=O, C=N ont une activité indépendante de l'activité des C-H. Cela explique que l'acétylacétone soit plus adsorbé que la 1,5 pentandiol par exemple [111].

L'adsorption dans une même série de composés augmente avec le poids une molécule prend la place de plusieurs molécules de liquide [111]. Il y a donc gain d'entropie. De grosses molécules pourront ainsi venir déplacer de plus petites (élution préférentielle) [117]

Donc on peut faire plusieurs hypothèses pour expliquer notre résultat :

#### **Hypothèse du poids moléculaire :**



On peut dire que pour le DBP et Cd le cette hypothèse est valable, ce qui n'est pas le cas pour le Zn et le Cu, et donc cette hypothèse n'explique pas notre résultat.

Donc on conclue que cette hypothèse n'est valable que pour les matières organiques, sachant qu'il faut au moins six carbones pour avoir des adsorptions significatives [111]

#### **Hypothèse du groupement C=O présent dans la structure de DBP :**

Cette théorie peut expliquer notre résultat du fait que le DBP à une structure symétrique dont le groupement C=O existe.

### **Hypothèse de la taille des molécules :**

Par rapport maintenant aux métaux lourds l'explication du résultat : Cu > Zn > Cd peut être basé sur: la taille de ces molécules : dans la littérature [ 115] on trouve que les rayons ioniques :



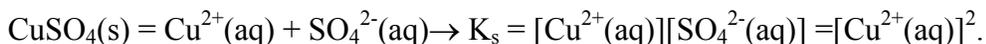
Et donc cette hypothèse n'explique pas notre résultat.

### **1- Hypothèse de la solubilité (Sb):**

- La solubilité : on doit calculer la solubilité des sels utilisés dans l'acide phosphorique :

Solubilité = Molarité de la solution. Masse molaire du sel [116]

La molarité est la concentration molaire (mol/L) : quantité de matière (mol) / volume de la solution (L).



$$[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = (K_s)^{1/2} \text{ mol/L.}$$

$$\text{Donc : Solubilité} = (K_s)^{1/2} \cdot \text{MM}$$

Par manque de données des Ks, on pourra prendre directement les solubilités des sels à 20°C :

$$S(\text{CuSO}_4) = 203 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}, S(\text{ZnSO}_4) = 540 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}, S(\text{CdSO}_4) = 755 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}; S(\text{DBP}) = 0.013 \text{ g/L}$$

Donc : S (DBP < Cu < Zn < Cd )

Cela explique bien le résultat, cela est en bon accord avec les résultats de [114].

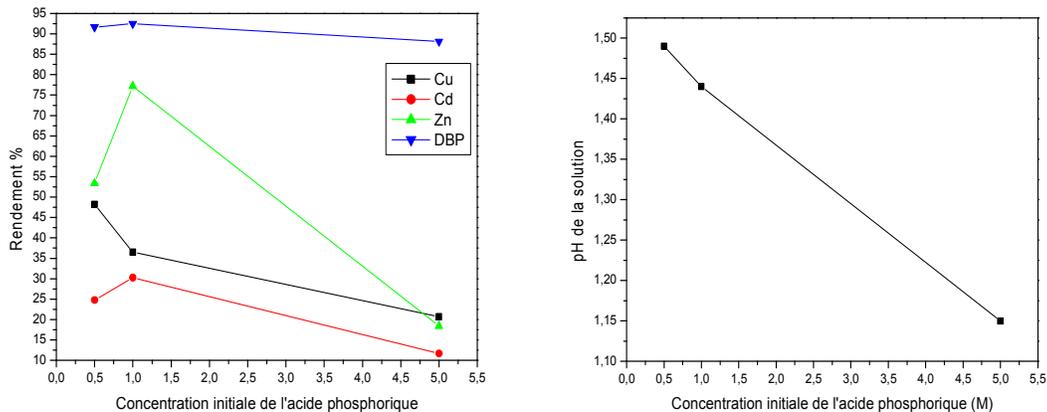
## **6.4 Adsorption compétitive**

Afin de déterminer les valeurs optimums des différents paramètres d'adsorption, pour une meilleure purification de l'acide phosphorique; nous présentons dans ce chapitre les résultats d'adsorption indépendante puis compétitive du cuivre, cadmium, zinc et Dibutylphtalate (DBP) présents dans l'acide phosphorique, en utilisant le charbon actif, la bentonite, et le charbon issu des noyaux d'olive en mode batch. Les compositions initiales des roches de phosphate d'Algérie,

Tunisie et du Maroc sont mentionnées dans le chapitre I (tableau 1.3). Le plan de travail consiste à étudier expérimentalement les effets du temps de contact, vitesse d'agitation, rapport solide-liquide, concentration initiale des impuretés (compositions des roches de phosphate d'Algérie, Tunisie et du Maroc), la concentration de la solution de l'acide phosphorique et cela pour différents types de supports, en présentant l'effet de ces paramètres par le calcul du rendement d'adsorption compétitive qui est donné par la formule (6.3). D'autre part l'étude cinétique et d'isothermes d'adsorption vont être présentées.

#### 6.4.1 Effet du pH de la solution de l'acide phosphorique (concentration initiale de la solution de $H_3PO_4$ )

Afin d'étudier l'effet du pH qui joue un grand rôle dans le phénomène de rétention, on fait varier la concentration initiale du  $H_3PO_4$ . Cette variation a été réalisée par la préparation des solutions de concentration du  $H_3PO_4$  : 5M, 1M et 0,5M respectivement, les autres conditions opératoires restent inchangées, le temps de contact est fixé à 60 minutes.



**Figure (6.29) : Effet du pH de la solution de l'acide phosphorique sur la rétention compétitive de ( $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) et de (DBP) dans l'acide phosphorique (A), et sur le pH de la solution contaminée (B) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CAI ( $t= 60$  min,  $r_{sl} = 1g/l$ ,  $T=23^{\circ}C$ ,  $dp=0.5$  mm)**

Les résultats présentés sur la figure (6.29) ont montré que le rendement d'adsorption compétitive des métaux lourds ( $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) et de la matière organique (DBP) augmente en

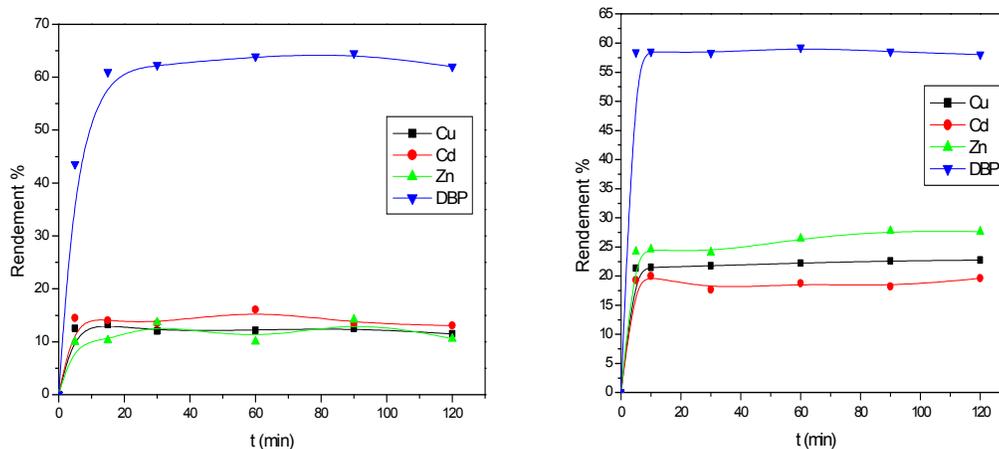
augmentant le pH de la solution, ce qui signifie qu'aux très faibles valeurs du pH (pH=1.15,  $[H_3PO_4]=5M$ ) le taux d'élimination est très négligeable.

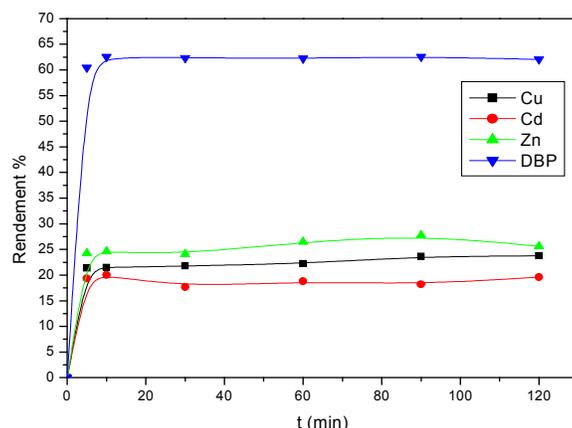
On peut expliquer ce dernier par la concentration très élevée des ions  $H^+$  en solution, ce qui induit une compétition en faveur des  $H^+$  avec les molécules des impuretés pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant, après il y a une répulsion électrostatique entre les molécules adsorbées et la surface qui a acquis une charge positive, à une valeur du pH de (1,44,  $[H_3PO_4]=1 M$ ) la concentration des ions  $H^+$  diminue et celle des molécules du ( $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) et (DBP) ce qui explique l'augmentation du taux de rétention.

Suite aux résultats trouvés on a choisi de travailler les expériences qui suivent avec une concentration initiale du  $H_3PO_4$  égale à 1 M.

#### 6.4.2 Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact le rendement d'adsorption compétitive des cations ( $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) et de la matière organique (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le charbon actif comme adsorbant est présentée sur la figure (6.30) pour les rapports solide – liquide suivants: (A)  $r_{sl} = 1 g/l$ , (B)  $r_{sl} = 2 g/l$ , (C)  $r_{sl} = 3 g/l$ , et pour les conditions opératoires suivants : ( $V_a=500 tr/m$ ,  $T=23^\circ C$ ,  $pH=1.44$ ,  $dp=0.5 mm$ ).





**Figure (6.30) : Effet du temps de contact sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CAI: (A)  $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ , (B)  $r_{sl} = 2 \text{ g/l}$ , (C)  $r_{sl} = 3 \text{ g/l}$ , ( $V_a=500 \text{ tr/m}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )**

Cette étude s'est déroulée comme suit : A une solution de 100 ml d'acide phosphorique de concentration 1M, contaminée par (27, 11, 87 et 370) mg/l de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de la matière organique (DBP) respectivement est ajouté le charbon actif commerciale à différents quantités; le mélange est agité en utilisant un agitateur mécanique avec une vitesse égale à 500 tr/min, à température ambiante. Les échantillons sont filtrés puis analysés par absorption atomique à flamme pour les métaux lourds et par la spectrophotométrie UV pour la matière organique (DBP) à 275 nm, et cela après des dilutions différentes suivant la gamme de concentration de la courbe d'étalonnage de chaque élément, sachant que les courbes d'étalonnages sont réalisées dans le même milieu de solution d'acide phosphorique (1M).

D'après les figures, on constate que le rendement d'adsorption de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et du (DBP) sur le charbon actif est plus important pour ( $r_{sl}= 2$  et  $3 \text{ g/l}$ ) que dans le cas de ( $r_{sl}= 1 \text{ g/l}$ ) cela est dû à la disponibilité des sites de support pour adsorbé les impuretés, en même temps on remarque que les résultats pour  $r_{sl}= 2$  et  $3 \text{ mg/l}$  sont presque les mêmes cela est dû à la saturation des adsorbants d'où l'explication des faibles quantités adsorbées des métaux lourds (Cu, Cd, Zn) et la matière organique (DBP).

D'autre part l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min dans tous les cas du rapport (r). Par ailleurs on remarque que les rendements de l'adsorption des différents éléments

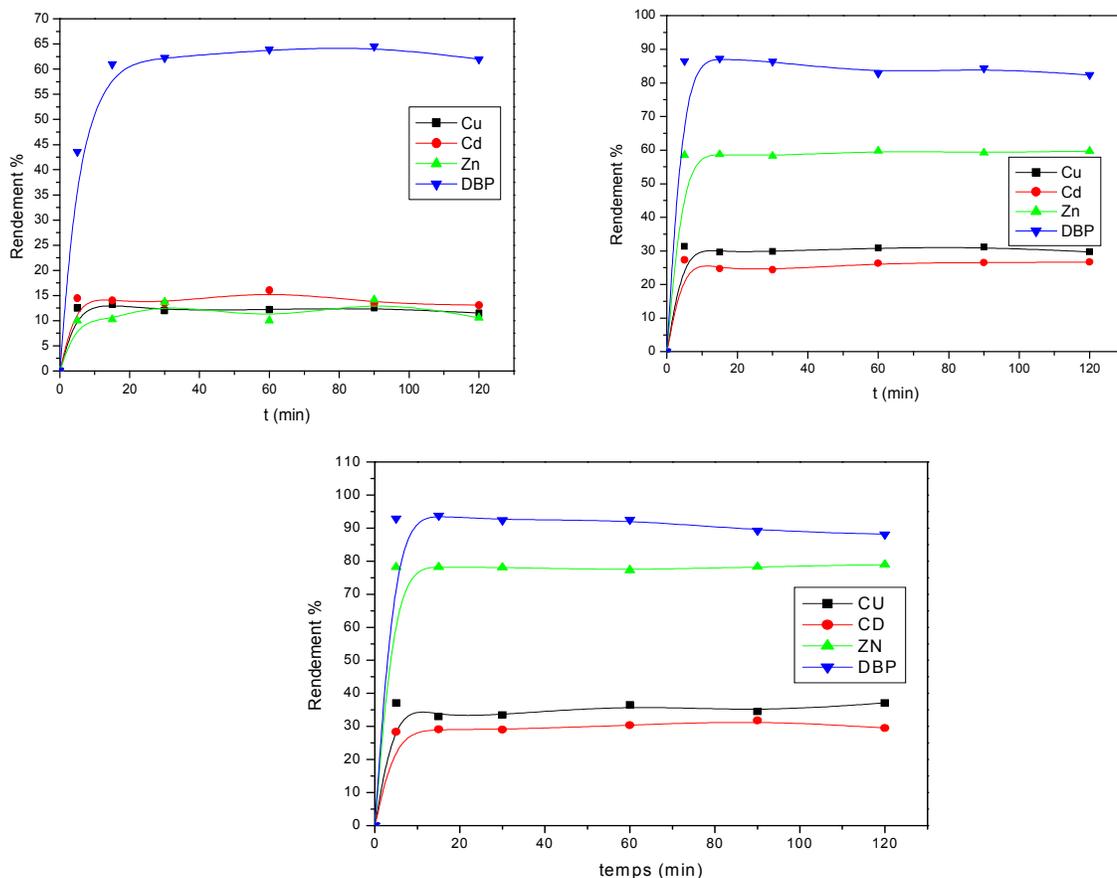
sont faibles, En effet, pour un temps de contact de 30 min, le taux d'adsorption est de l'ordre de 21,9- 19,1 – 25,7 -54,4 % pour  $r_{sl} = 3$  g/l. Ceci est probablement à l'hydratation du charbon actif utilisé. D'un autre côté, la cinétique d'adsorption compétitive de ces impuretés sur le charbon actif commercial est très rapide. On constate aussi qu'on ne peut pas faire une comparaison de la sélectivité d'adsorption par rapport aux différentes impuretés puisque leurs concentrations initiales sont différentes. D'après toutes nos observations nous devons améliorer les rendements d'adsorption en étudiant l'effet de rapport solide liquide, vitesse d'agitation, nature de support, concentration initiale de la solution de l'acide phosphorique contaminée.

Suivant l'étude [118] tous les charbons ont un potentiel zêta négatif pour l'étude de l'adsorption des cations. Il existe donc à la surface de ces charbons des groupements fonctionnels ionisés induisant une charge négative. On rappelle que dans notre cas on a fait la caractérisation des deux charbons CAI, et CNO par IR dans le chapitre V avant et après adsorption compétitive, les résultats ont montré l'absence des groupements CH, OH, ce qui signifie leurs responsabilités d'attraction des polluants et cela est en bon accord avec l'étude [118]. En plus on a trouvé l'apparition des deux fonctions C=C-H, C≡C pour les charbons.

Et suivant l'étude [119] dans cas de la bentonite, les charges de surface sont négatives. Ceci explique la réactivité de la bentonite vis à vis des cations. Même observation trouvé dans l'étude [120] : l'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature. Pour notre cas et en exploitant nos résultats de l'IR on a trouvé une absence des deux fonctions CO, CH, OH après adsorption compétitive des métaux lourds, ce qui est en bon accord avec les deux études [119, 120]. En plus on a trouvé l'apparition de la fonction C≡C pour la bentonite après adsorption.

#### **6.4.3 Effet de la nature de l'adsorbant**

Les résultats de comparaison des rendements par rapports aux trois types de supports (charbon actif, bentonite, charbon issu des noyaux d'olive) pour une concentration égale à (27, 11, 87 et 370) mg/l de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de la matière organique (DBP) respectivement sont représentés sur la figure (6.31).



**Figure (6.31) : Effet de la nature de support sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant : (A)CAI, (B) bentonite, (C) CNO, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $V_a = 500\text{ tr/min}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.44$ ,  $dp = 0.5\text{ mm}$ )**

En comparant les pourcentages d'élimination par rapport aux trois supports on remarque que l'activation thermique du charbon issu des noyaux d'olive rend le rendement plus important par rapport à la bentonite et au charbon actif. Nous constatons aussi que le temps d'équilibre diffère d'un élément à un autre aussi bien dans le cas du charbon que dans le cas de la bentonite ou les noyaux d'olives. Néanmoins dans le cas du charbon issu des noyaux d'olive l'équilibre est atteint en un temps relativement plus court il est de 10 minutes pour le cadmium, zinc et DBP et 20 minutes pour le cuivre. En se basant sur ces résultats nous continuons nos essais pour l'amélioration des rendements d'adsorption compétitive en utilisant le charbon issu des noyaux d'olive.

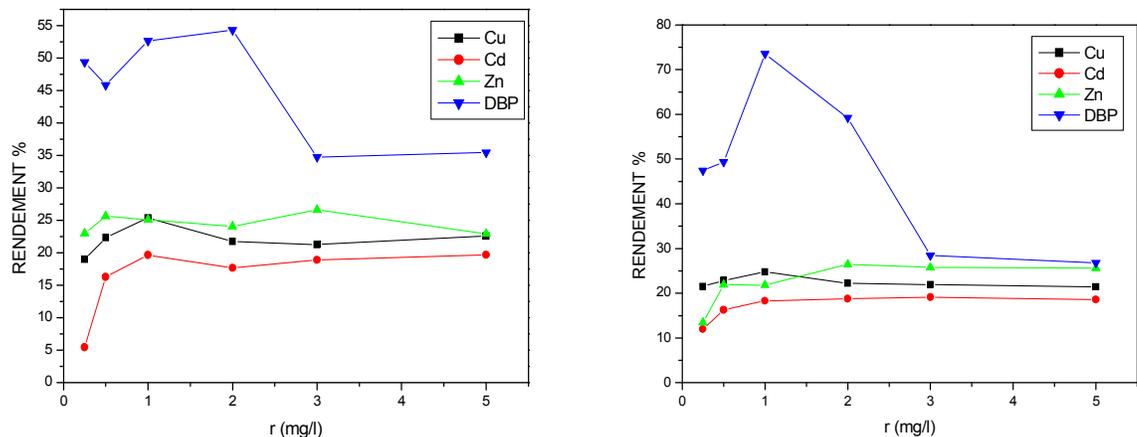
D'autre part les quantités de métaux adsorbées par le CAI sont plus importantes que celles par CNO et bentonite. Ceci est probablement dû à l'hydratation de ces derniers, et prouvé par les

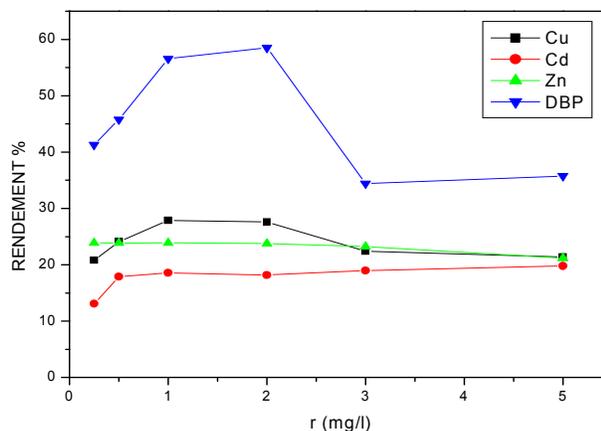
résultats de l'analyse BET vu dans le chapitre V de caractérisation des adsorbants : Sp (CAI) > Sp (Bentonite) > Sp (CNO).

On peut utiliser encore nos résultats de caractérisations de l'IR pour mieux expliquer le mécanisme de rétention de la compétition des métaux (même explication de la partie précédente de la figure (6.30)). Donc il peut être conclu que les fonctions qui sont présentes avant et après adsorption ne sont pas, contrairement aux fonctions qui sont présentes et puis disparaissent après adsorption, et sont donc impliquées dans le processus soit par le biais de complexations chimiques ou par les forces physiques de van der Waals.

#### 6.4.4 Effet du rapport solide- liquide

L'étude de l'influence du rapport solide liquide sur le rendement d'adsorption compétitive des cations ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de la matière organique (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le charbon issu des noyaux d'olive comme adsorbant est présentée sur la figure (6.32) pour les temps d'équilibre suivants: (A)  $t = 30$  min, (B)  $t = 60$  min, (C)  $t = 90$  min, et pour les conditions opératoires suivantes : ( $V_a = 500$  tr/m,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.44$ ,  $d_p = 0.5$  mm).



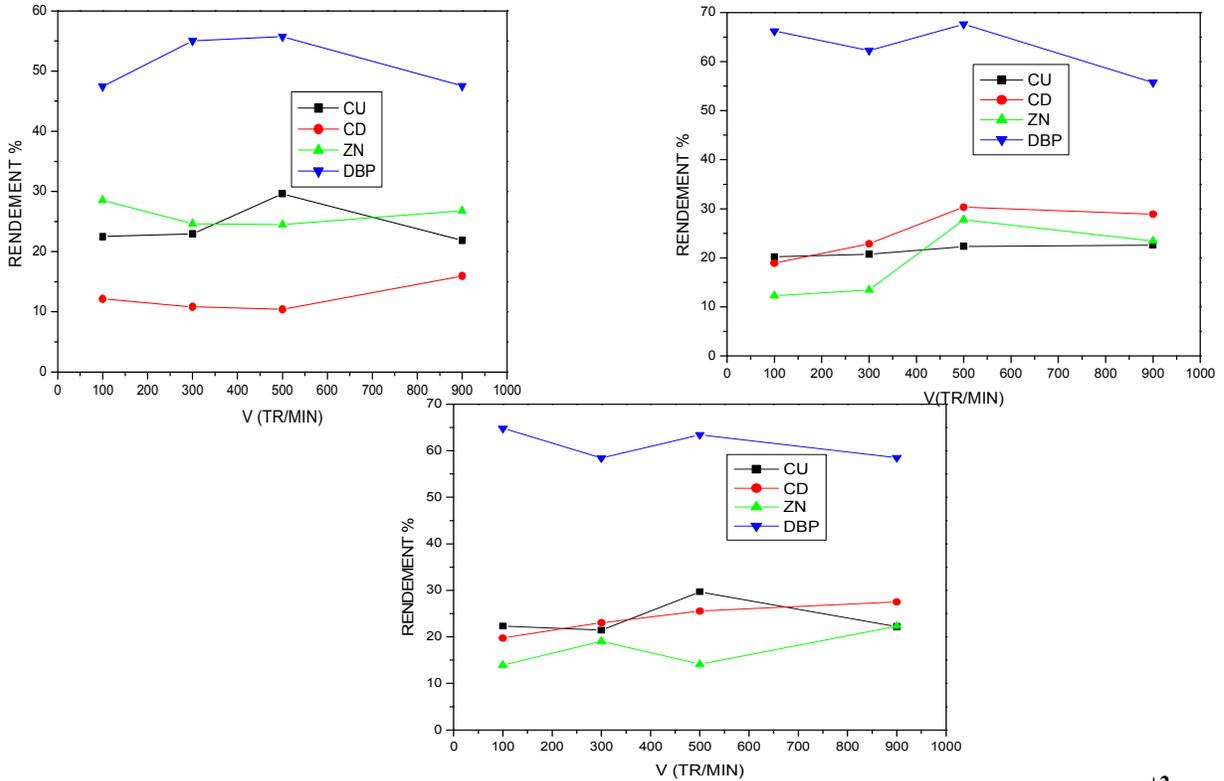


**Figure (6.32) : Effet du rapport solide liquide sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CAI à un temps de contact: (A) 30 minutes, (B) 60 minutes, (C) 90 minutes, ( $V_a=500$  tr/m,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $d_p=0.5$  mm)**

L'analyse des courbes montre que le rendement de l'adsorption compétitive des cations de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de la matière organique (DBP) est important pour ( $r$ ) supérieur à 0,5 g/l pour tous les éléments cela est dû à l'existence des sites actifs des supports pour adsorber les polluants. Mais au-delà de cette valeur de rapport solide liquide l'effet de ce dernier est presque négligeable. Le rendement évolue à 60 minutes (temps d'équilibre) cela peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption le nombre des sites actifs sont disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restants après un certain temps. Suite aux résultats trouvés on a fixé le rapport solide-liquide à 1g/l pour les expériences qui suivent.

#### 6.4.5 Effet de la vitesse d'agitation

Dans le but d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation on l'a varié pour la même composition de la roche de l'Algérie en utilisant le charbon issu des noyaux d'olive comme support; les résultats sont montrés sur la figure (6.33).



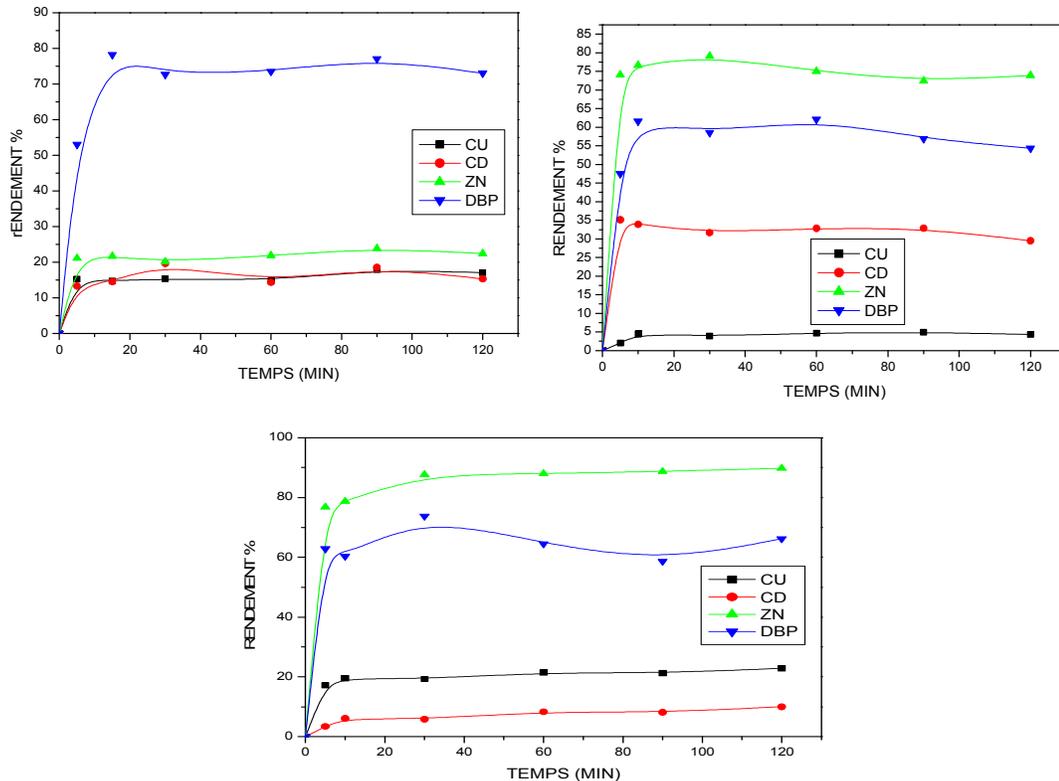
**Figure (6.33) : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant le CAI à un temps de contact: (A) 30 minutes, (B) 60 minutes, (C) 90 minutes, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5\text{ mm}$ )**

D'après les résultats on remarque que pour notre cas le rendement d'adsorption compétitive n'est pas influencé par la vitesse d'agitation. En effet les courbes sont presque parallèles cependant la courbe correspondant à 500 tr/min donne des meilleurs résultats on constate qu'à moyenne vitesse d'agitation la rétention est mieux favorisée : Une faible vitesse d'agitation ne favorise pas un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbé. Et une forte vitesse d'agitation peut avoir un effet contraire sur le rendement cela est expliqué par le phénomène d'une quantité importante de l'adsorbant qui se transfère de la solution vers les parois du bécher par effet de vitesse.

#### 6.4.6 Effet de la concentration initiale des polluants (composition des roches de phosphates)

L'étude de l'influence des concentrations initiales des polluants selon les types de roche : (A) roche d'Algérie, (B) roche de Tunisie et (C) roche de Maroc, en utilisant le charbon issu des noyaux d'olive comme adsorbant est représentée dans la figure (6.34) sur tout le domaine du

temps et dans les conditions opératoires suivantes : ( $r_{sl}= 1\text{g/l}$ ,  $V_a=500\text{ tr/m}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5\text{ mm}$ ).

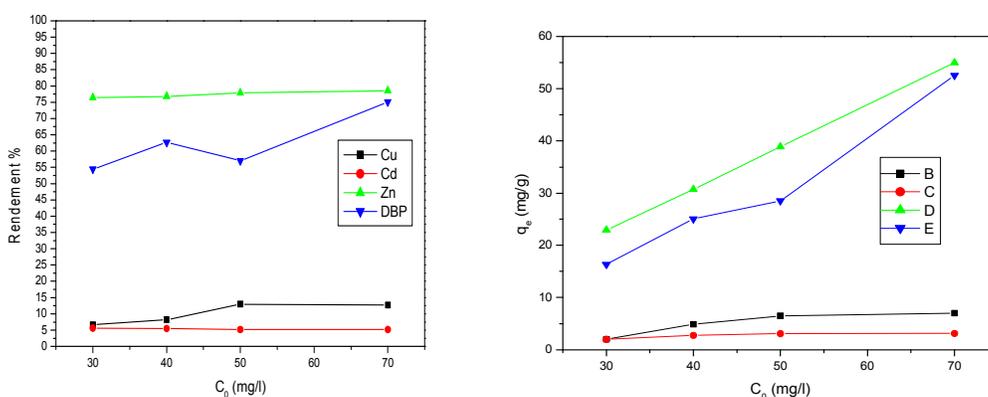


**Figure (6.34) : Effet de la composition des roches de phosphates sur la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CAI pour la roche : (A) d'Algérie, (B) de Tunisie, (C) Maroc, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $V_a= 500\text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5\text{ mm}$ )**

D'après ces résultats on remarque que le rendement d'adsorption compétitive pour le cation ( $\text{Cu}^{+2}$ ) et la matière organique (DBP) est plus important dans la roche d'Algérie, tandis que le rendement est respectivement plus important pour les cations ( $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Zn}^{+2}$ ) dans les roches de Tunisie et de Maroc. Les courbes montrent que la vitesse d'adsorption peut être divisée en deux phases : réaction rapide et réaction lente. Pendant les premières 25 minutes, plus de 20, 19, 25, 50 % de cations de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et DBP ont été éliminés respectivement de la solution de l'acide phosphorique. Après 25 minutes, la vitesse devient légèrement plus lente jusqu'à 30 minutes qui correspondent au temps d'équilibre avec 65 % d'impuretés éliminés.

### 6.4.7 Effet de la concentration initiale des polluants sur la sélectivité de l'adsorption

Dans le but d'étudier l'influence de la concentration initiale des polluants on a considéré les valeurs suivantes :  $C_0=30, 40, 50,$  et  $70 \text{ mg/l}$ , en gardant les concentrations égales pour tous les polluants et en utilisant le charbon issu des noyaux d'olive comme adsorbant. Les résultats sont représentés dans la figure (6.35) pour le temps d'équilibre égale à 60 minutes et dans les conditions opératoires suivantes : ( $r_{sl}= 1\text{g/l}$ ,  $V_A=500 \text{ tr/m}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ ).



**Figure (6.35) : Effet de la sélectivité d'adsorption compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CAI : Rendement d'adsorption, (B) Capacité d'adsorption, ( $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $V_a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )**

D'après les résultats on remarque que l'adsorption compétitive est plus active pour des concentrations initiales élevées. Pour la sélectivité de l'adsorption on va l'expliquer en détail dans ce qui suit.

Pour finaliser l'étude des effets des paramètres physicochimique sur les rétentions compétitives des éléments nous avons rassemblé tous les résultats obtenus dans le tableau (6.15) pour mieux sélectionner les conditions optimums opératoires pour une meilleure purification de l'acide phosphorique:

**Tableau 6.15 : Rendements de l'adsorption compétitive des différents paramètres étudiés.**

Élément	Rendement (%) Effet de nature de support (60 min, Va=500tr/m, r <sub>sl</sub> =1 g/l)			Rendement (%) Effet de la concentration initiale de la solution de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (M) (CAI, 60 min, Va=500tr/m, r <sub>sl</sub> =1 g/l)			Rendement (%) Effet de la composition de la roche de phosphate (CAI, 60 min, Va=500tr/m, r <sub>sl</sub> =1 g/l)		
	C A	Be ntonite	C AI	0,5 pH=1. 49	1 pH=1. 44	5 pH=1. 15	R oche d'Alg érie	R oche de Tunisi e	R oche de Ma roc
u	12,2	30,8	36,5	48,2	36,5	20,69	36,5	4,69564	21,434
d	16,07	26,3	30,3	24,8	30,3	11,7	30,3	32,84	8,33967
n	10,03	59,7	77,2	53,3	77,2	18,42	77,2	75,00513	87,96154
B P	63,89	82,8	92,5	91,6	92,5	88,127	92,5	62,0806	64,50882

Élément	Rendement (%)
	Effet des concentrations initiales des polluants sur la sélectivité d'adsorption compétitive (mg/l) (CAI, 60 min ; Va=500 tr/m, r <sub>sl</sub> =1 g/l)

	30	40	50	70
<b>Cu</b>	6.67	12.2	12.97	10.023
<b>Cd</b>	6.55	6.88	6.17	4.46
<b>Zn</b>	76.4	6.17	77.84	78.56
<b>DBP</b>	54.43	4.46	57.04	75.07

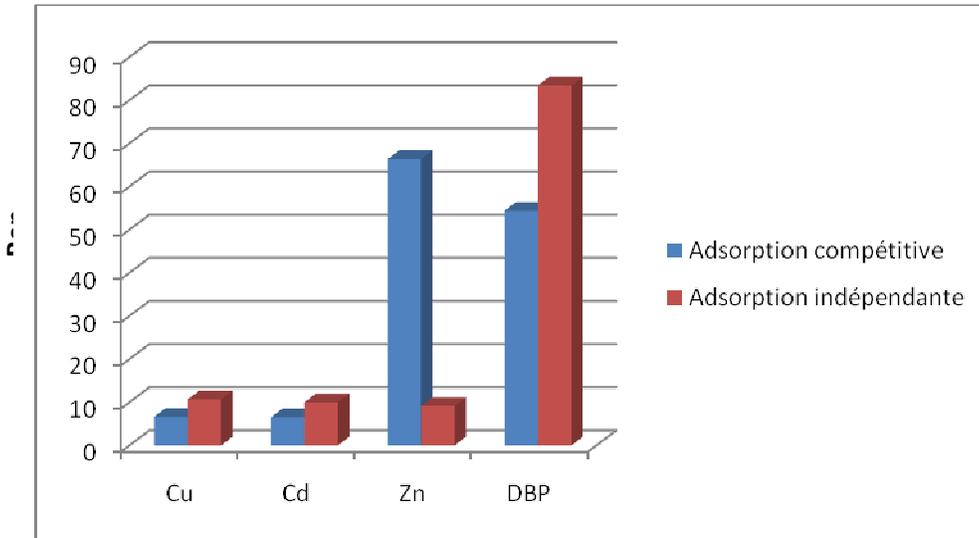
Donc on conclue déjà que chaque élément s'adsorbe au maximum à des valeurs différentes des paramètres physico chimiques étudiés.

On remarque que les rendements d'adsorption sont plus importants dans le cas d'adsorption des polluants indépendants que ceux trouvés pour l'adsorption compétitive.

D'un autre coté et par rapport aux travaux qui s'intéressent à étudié l'adsorption en milieu aqueux on remarque que nos rendements sont beaucoup plus faible, cela est due au milieu acide qui réduit les rendements d'adsorption. On peut expliquer cela par la concentration très élevée des ions  $H^+$  en solution, ce qui induit une compétition en faveur des  $H^+$  avec les molécules des impuretés pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant.

#### **6.4.8 Comparaison entre les rendements d'adsorption indépendante et compétitive**

Pour comparer les résultats d'adsorption indépendante et compétitive nous avons présenté les rendements des éléments de ( $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CAI, et cela pour une concentration initiale constantes pour tous les adsorbats égal à 30 mg/l.



**Figure (6.36) : Comparaison entre les rendements d'adsorption indépendante et compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CAI : ( $C_0=30\text{mg/l}$ ,  $r_{sl} = 1\text{g/l}$ ,  $V_a= 500 \text{ tr/min}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $\text{dp}=0.5 \text{ mm}$ )**

On remarque d'après l'histogramme que les rendements dans le cas d'adsorption indépendante sont toujours supérieurs à celles d'adsorption compétitive, cela est expliqué par la présence en faveur des adsorbats à la surface de l'adsorbant dans le deuxième cas, sauf dans le cas du zinc. D'une autre part on trouve toujours que la rétention change d'un élément à un autre dans l'ordre suivant :  $\text{DBP} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ , pour l'adsorption indépendante et  $\text{Zn} > \text{DBP} > \text{Cu} > \text{Cd}$  et pour l'adsorption compétitive.

- Pour l'adsorption indépendante on a vu l'explication de ce résultat dans la partie de sélectivité d'adsorption indépendante.

- Pour la sélectivité de l'adsorption compétitive on a trouvé que la rétention change d'un élément à un autre dans l'ordre suivant :  $\text{Zn} > \text{DBP} > \text{Cu} > \text{Cd}$ .

Pour expliquer ce résultat on s'intéresse à la même étude [111]:

Donc on peut faire plusieurs hypothèses pour expliquer notre résultat :

**Hypothèse du poids moléculaire (valable pour la comparaison :**



On peut dire que pour le Zn et le Cu cette hypothèse est valable, ce qui n'est pas le cas pour le Cd et le DBP, et donc cette hypothèse n'explique pas notre résultat.

Donc on conclue que cette hypothèse n'est valable que pour les matières organiques, sachant qu'il faut au moins six carbones pour avoir des adsorptions significatives [111]

### **Hypothèse du groupement C=O présent dans la structure de DBP :**

Cette théorie peut expliquer notre résultat du fait que le DBP à une structure symétrique dont le groupement C=O existe.

### **Hypothèse de la taille des molécules :**

Par rapport maintenant aux métaux lourds l'explication du résultat :  $Zn > Cu > Cd$  peut être basé sur: la taille de ces molécules : dans la littérature on trouve que les rayons ioniques :

$$Zn (0,74 \text{ \AA}) < Cu (0,96 \text{ \AA}) < Cd (0,97 \text{ \AA}).$$

Et donc cette hypothèse explique bien notre résultat.

## **2- Hypothèse de la solubilité (Sb):**

**Dans le cas d'adsorption compétitive le calcul de la solubilité diffère a celui dans le cas d'adsorption indépendante ; suivant une autre étude [113] :**

La solubilité des métaux lourds dans les systèmes aquatiques est contrôlée par une compétition entre les réactions d'insolubilisation (précipitation et adsorption) et de solubilisation (formation de complexes dissous). Comme la plupart des solides et complexants

naturels sont des acides faibles, l'adsorption et le complexion (en phase aqueuse) dépendent du pH. La solubilité des métaux lourds est souvent supposée décroître quand le pH augmente,

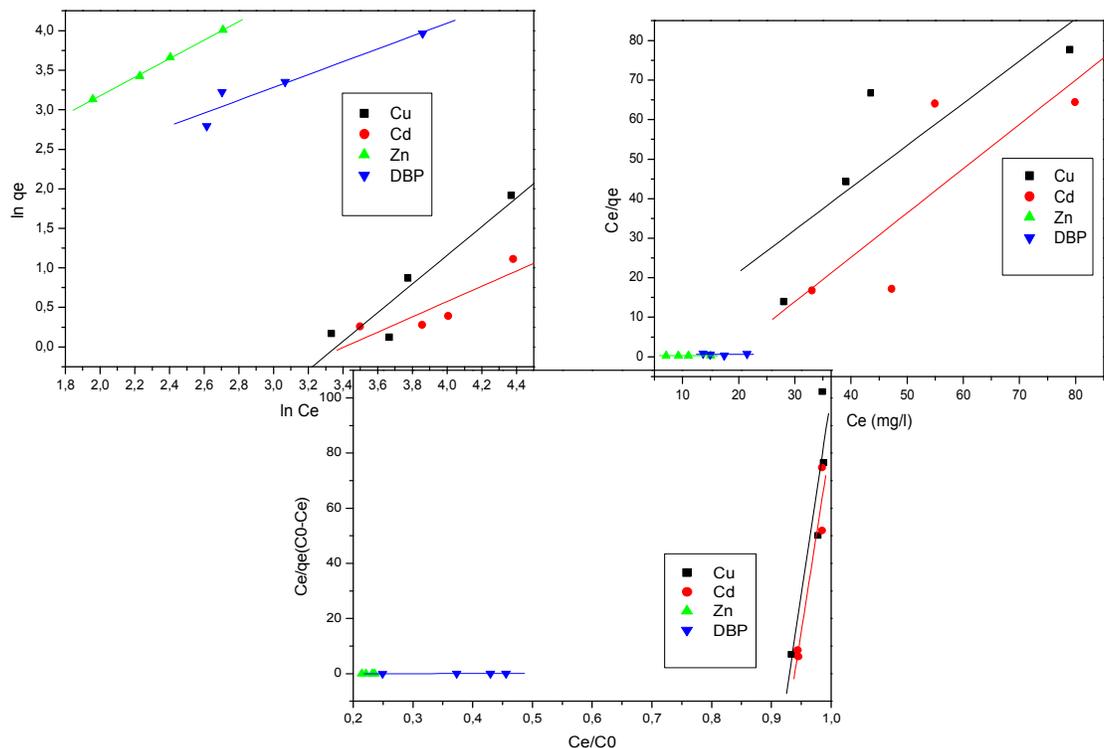
mais elle est en fait le résultat d'interactions complexes entre adsorption et complexation, ce qui peut induire un minimum de solubilité pour des valeurs intermédiaires de pH.

Cela explique bien le résultat par rapport à la mauvaise rétention du cadmium (du fait que plus la molécule est soluble, moins l'adsorption est bonne), on peut estimer qu'entre le cuivre et le zinc il ya pas assez de différence et donc l'explication entre ces deux molécules révèle a l'hypothèse de la taille. Et pour la solubilité de DBP on conclue qu'elle n'explique pas le résultat de la bonne rétention de cet élément comme l'hypothèse de la structure chimique.

➤ Donc on conclue que l'explication de notre résultat est la taille des molécules et leurs solubilités pour les métaux lourds et l'existence du groupement C=O pour la matière organique DBP.

#### 6.4.9 Les isothermes d'équilibre

Les expériences ont été conduites en flacons en fixant la masse des adsorbants et en augmentant la concentration des éléments en compétition, la températures étant constante, Après 120 minutes, temps qui correspond à l'équilibre, les échantillons sont prélevés et filtrés avant dosage : chaque échantillon est distribué en 4 tubes chacun est dilué suivant la gamme de détection d'un seule élément, les métaux sont analysés par absorption atomique, tandis que le DBP est analysé par UV Visible. D'après l'étude [42] on peut appliquer les mêmes équations des modèles d'isothermes de Freundlich, Langmuir et BET de l'adsorption mono cationique. Les résultats sont présentés come suit :



**Figure (6.37) : Linéarité des isothermes d'adsorption compétitive de (Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les CAI : (A) Isotherme de Langmuir (B) Isotherme de Freundlich (C) BET**

( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $V_a = 500 \text{ tr/min}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.44$ ,  $d_p = 0.5 \text{ mm}$ )

Afin d'avoir les isothermes de rétention, on varie la concentration initiale des métaux et DBP, tout en fixant le temps d'agitation à 120 minutes, les résultats sont représentés sur la figure (6.35). Les résultats donnent les constantes suivantes :

**Tableau 6.16 : Constantes des isothermes d'adsorption du DBP.**

l é m e n t	Langmuir			Freundlich			BET		
	a(mg/g)	b (l/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (l/g)	1/n	R <sup>2</sup>	K	qm (mg/g)	R <sup>2</sup>
u d n B P	0,81428	-0,05448	0,69749	0,0022	1,8138	0,8778	-	0,0099	0,8158
	0,06703	-0,0317	0,64623	5	8	3	0,0751	0	1
	-206,205	-0,01393	0,94375	0,0368	0,9691	0,9214	5	0,0118	0,9204
	-176,991	-0,00779	0,76667	0	1	4	-	2	1
				2,2795	1,1753	0,9987	0,0649	3,5187	0,9338
			3	9	2	2	7	9	
			2,3312	0,8119	0,9080	-	7,2150	0,7905	
			3		9	3,9757	1	5	
						-			
						3,4121			

D'après les valeurs de R<sup>2</sup> on conclue que l'adsorption compétitive de cuivre, cadmium; zinc et DBP présents dans l'acide phosphorique suit le model de Freundlich, et sont exprimées respectivement par les relations suivantes :

$$q_e = 0,00225.C_e^{1,81388}, q_e = 0,03680.C_e^{0,96911}, q_e = 2,2795.C_e^{1,17539}, q_e = 2,3312.C_e^{0,8119}$$

le même modèle caractérise l'adsorption compétitive des métaux (Cu, Cd, Zn, Pb) de l'étude [42].

## 6.4.10 Test de cinétique 202

### 6.4.10a Premier ordre

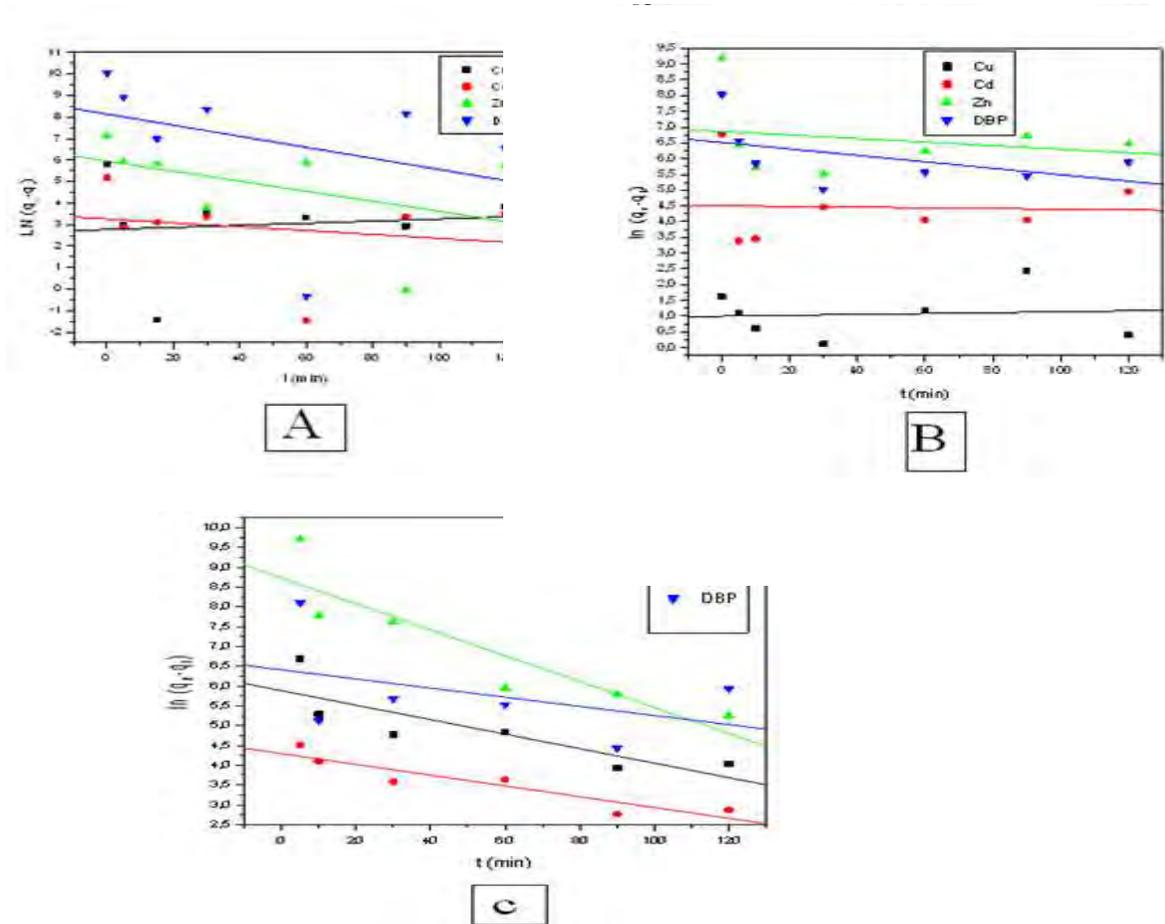
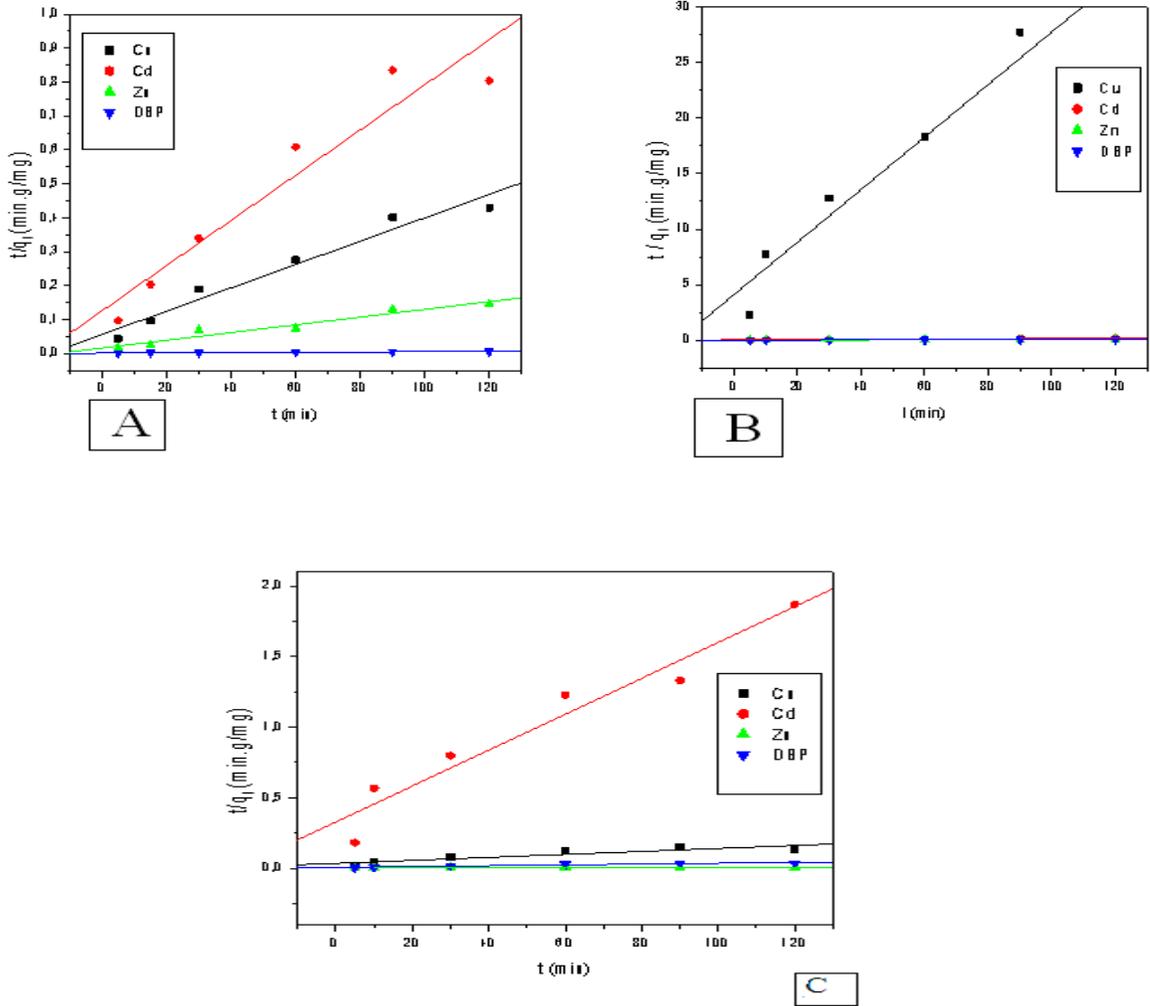


Figure (6.38-a) : Test de cinétique du premier ordre de la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les CAI pour: Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )

### 6.4. 10b Test du deuxième ordre



**Figure (6.38-b) : Test de cinétique du deuxième ordre de la rétention compétitive de  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  et de (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant les CAI pour: Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.44$ ,  $dp=0.5 \text{ mm}$ )**

### 6.4. 10c Test du modèle de la diffusion intra particule

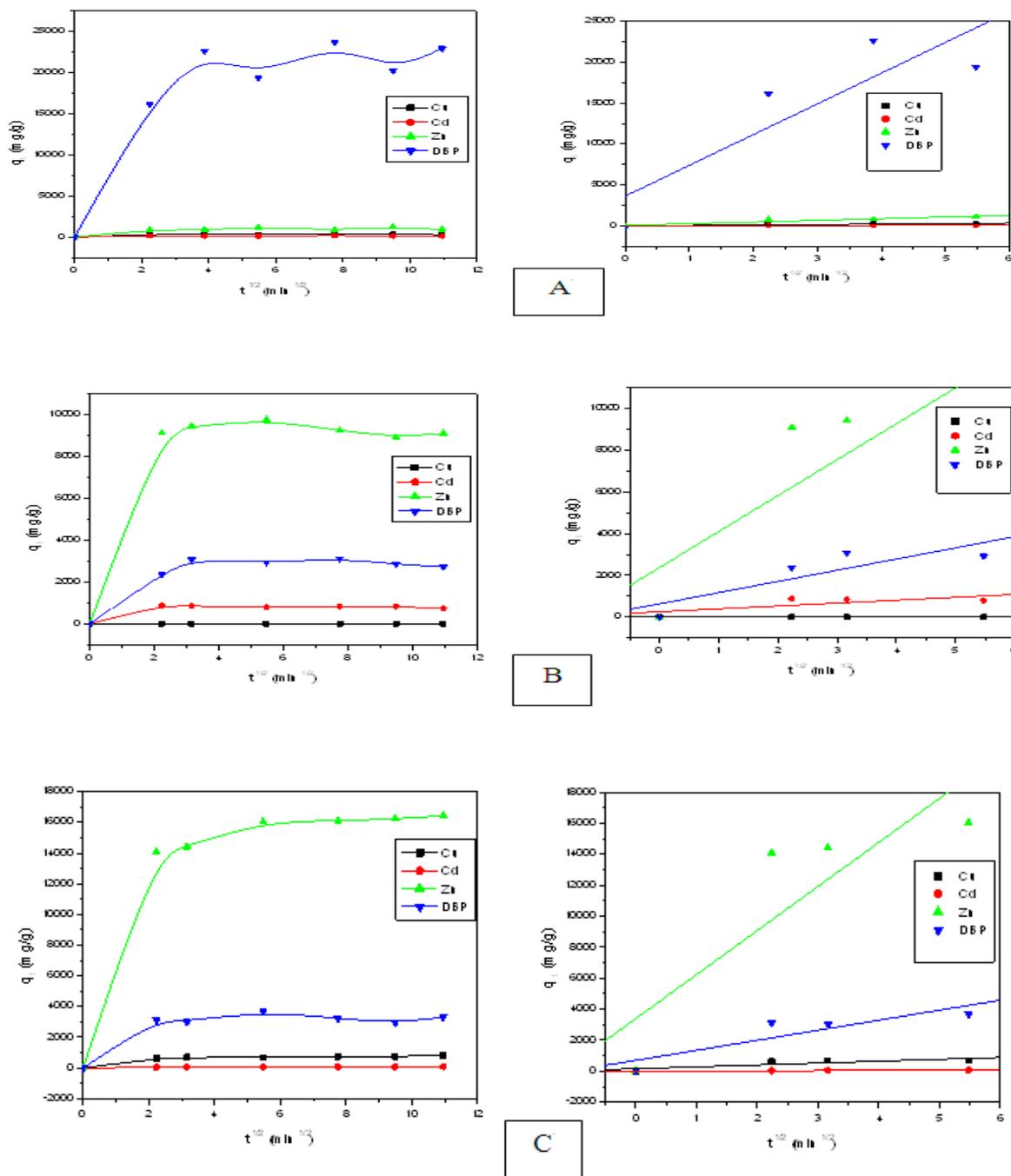


Figure (6.38-c) : Test de cinétique de diffusion intra particule de la rétention compétitive de ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et (DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant CAI pour: Roche d'Algérie, (B) Roche de Tunisie, (C) Roche de Maroc, ( $r_{sl} = 1 \text{ g/l}$ ,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1.44$ ,  $dp = 0.5 \text{ mm}$ )

**Tableaux 6.17 : Constantes de cinétique d'ordre 1 et 2 et de diffusion intra particulaire d'adsorption compétitive de (Cu<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, DBP) des trois roches ( A) d'Algérie, (B) Tunisie, et (C ) Maroc respectivement**

**(A) Tests de cinétique (Roche de phosphate d'Algérie)**

l e m e n t	Cinétique du 1er ordre		Modèle de la diffusion intra particulaire		Cinétique du 2ème ordre		
	R	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R	K <sub>in</sub> (m <sup>t</sup> g/g.min <sup>1</sup> )	R	K <sub>2</sub> (g.m g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	q e <sup>2</sup>
u	0,102 47	0,00 489	0,80439	29,4756	<b>0,98026</b>	0,00021162	290,6976 7
d	- 0,202 03	- 0,0 090 1	0,78915	14,2986	<b>0,96018</b>	0,00035262	150,1501 5
n	- 0,449 11	- 0,0 234	0,9342	55,28023	<b>0,97273</b>	8,1531 <sup>E</sup> -05	877,1929 8
B P	-0,345	- 0,0 257 5	0,870 94	1487,531	<b>0,96142</b>	1,8632 <sup>E</sup> -06	22938,56 8

**(B) Tests de cinétique (Roche de phosphate de Tunisie)**

l e m e n t	Cinétique du 1er ordre		Modèle de la diffusion intra particulaire		Cinétique du 2ème ordre		
	R	K 1 ( min	R	K <sub>in</sub> (m <sup>t</sup> g/g.min <sup>1</sup> )	R	K <sub>2</sub> (g.m g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	q e <sup>2</sup>

		<sup>-1)</sup>		<sup>2)</sup>			
u	0,18212	0,0014	0,85375	0,75816	<b>0,981</b>	0,01364769	4,2242216
d	-0,14189	-0,00105	0,74517	138,3809	<b>0,9554</b>	6,6764 <sup>E</sup> -05	781,2
n	-0,21411	-0,00559	<b>0,85301</b>	1726,132	0,82044	-3,0524E-05	2048,1101
B P	-0,47975	-0,01025	0,82945	537,5523	<b>0,95556</b>	-0,00028636	1505,8653

**(C) Tests de cinétique (Roche de phosphate de Maroc)**

l e m e n t	Cinétique du 1er ordre		Modèle de la diffusion intra particulaire		Cinétique du 2ème ordre		
	R	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R	K <sub>in</sub> (m <sup>2</sup> /g <sup>2</sup> .min <sup>1</sup> )	R	K <sub>2</sub> (g.m <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	q <sub>e2</sub>
u	-0,83806	-0,01831	0,83851	12,6576	<b>0,90807</b>	3,1975E-05	943,39622
d	-0,92386	-0,01362	0,89288	10,06688	<b>0,97123</b>	0,0004924	78,616352
n	-0,90204	-0,03272	0,86298	28,41,714	0,80877	1,0394E-06	23313,8
B P	-0,42733	-0,01154	0,8812	64,7,4770	<b>0,93946</b>	1,2609E-05	3415,1139

**R : Facteur de corrélation**

A partir des régressions linéaires des trois tests, on peut conclure le mode de rétention des cations ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) et la matière organique DBP par le charbon actif pour chaque type de roche :

- 1- Roche de phosphate d'Algérie : le model de rétention est celui de 2eme ordre
- 2- Roche de phosphate de Tunisie : le model de 2eme ordre, mais la le cation  $\text{Zn}^{+2}$  suit une rétention de la diffusion intra particulaire.
- 3- Roche de phosphate de Maroc : la rétention suit le modèle de 2eme ordre, tandis que celle du cation  $\text{Zn}^{+2}$  est du 1<sup>er</sup> ordre.

## 6.5 Conclusion

L'étude expérimentale est présentée sur le phénomène de la purification de l'acide phosphorique par adsorption indépendante et compétitive ; en examinant l'effet de plusieurs paramètres physico chimique sur cette rétention et cela pour trois métaux lourds et une matière organique sur trois adsorbants.

Pour expliquer les résultats obtenues on a exploré les études théoriques de l'adsorption faites dans les chapitres précédentes comme l'étude du phénomène d'adsorption, de l'étude des propriétés de l'acide phosphorique; et la caractérisation des supports.

L'étude faite a montré que les paramètres testés donnent des optimum pour chacun et donc avoir un rendement maximum pour la purification du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , et cela dans les deux cas d'adsorption indépendante et compétitive.

Pour terminer on peut résumer tous les résultats de ce chapitre concernant les paramètres optimums dans chaque cas pour une meilleure purification de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  par adsorption dans le tableau suivant :

## **Chapitre VII**

### **Simulation numérique sur le procédé d'adsorption**

#### **7.1 Introduction**

Ce chapitre présente une modélisation du phénomène d'adsorption en vue de la purification de l'acide phosphorique dans un réacteur batch, dans les mêmes conditions opératoires, avec les mêmes adsorbants (bentonite, charbon actif et noyaux d'olives) et polluants (cuivre, cadmium, zinc et DBP), considérés utilisés lors de l'étude expérimentale. Fondamentalement l'approche est basée sur le calcul des coefficients de transfert de matière et de diffusion par deux méthodes différentes : la première est une application directe des corrélations, la deuxième est basée sur la résolution d'un système d'équations différentielles et est une application d'un logiciel (adsorption-désorption) disponible dans la littérature. Le modèle donne aussi une estimation de la concentration finale, le temps de contact, et le rendement de l'opération. Un code de calcul en FORTRAN a été développé, validé puis appliqué aux systèmes considérés, pour déterminer toute la structure de diffusion des solutions contaminées dans les pores des particules d'adsorbants. Certains paramètres obtenus dans la partie expérimentale comme ceux de l'isotherme de Langmuir sont injectés dans le code de calcul afin de déterminer certaines grandeurs.

#### **7.2 Transfert de matière entre phases**

Lorsqu'on s'intéresse au transfert de matière, on doit distinguer deux cas, selon que le transfert se fait au sein d'une phase ou entre deux phases partiellement ou totalement immiscibles. En outre, chacune des phases peut être mobile ou immobile [97].

Une phase immobile ne signifie pas qu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble des molécules, mais au niveau de la phase, le transport se fait uniquement par diffusion moléculaire, et il n'existe pas dans la phase de tourbillons provoquant - avec une dégradation d'énergie mécanique et de quantité de mouvement - le brassage d'agrégats de fluide ayant des compositions différentes. Par opposition, dans le cas d'une phase mobile, le transport par diffusion des

constituants n'est pas dû uniquement à la diffusion moléculaire mais aussi à la diffusion turbulente [97].

### 7.3 Coefficient de transfert de masse

Le coefficient  $K_f$  désigne le facteur de transfert de matière des polluants de la phase liquide vers la phase solide, il est proportionnel à la vitesse de ce transfert, et est défini par [98]:

$$\frac{dq}{dt} = K_f \cdot A_s (C - C_s) \quad (7.1)$$

Avec :

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{M} \quad (7.2)$$

Et :

$$A_s = \frac{6}{d_p \cdot \rho_p} \quad (7.3)$$

avec  $C$  et  $C_s$  les concentrations du soluté dans le liquide et la particule solide respectivement [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $A_s$  la surface spécifique par unité de masse de particule solide [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ],  $K_f$  le coefficient de transfert de masse [ $\text{cm}/\text{s}$ ],  $C_0$  la concentration du soluté dans le liquide à  $t=0$  [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $V$  le volume de liquide [ $\text{cm}^3$ ],  $M$  : Masse d'adsorbant [ $\text{g}$ ],  $q$  la capacité d'adsorption [ $\text{g}$  de soluté / $\text{g}$  d'adsorbant],  $d_p$  le diamètre de la particule de solide [ $\text{cm}$ ] et  $\rho_p$  la densité apparente du support [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

En prenant la dérivée de l'équation (7-2) par rapport au temps et en utilisant l'équation (7-3) ainsi que les conditions aux limites  $\{t \rightarrow 0; C_s \rightarrow 0; C \rightarrow C_0$ , donne l'équation suivante:

L'équation (7.2) devient:

$$\frac{dC}{dt} = -K_f \cdot S' \cdot C_0 \quad (7.4)$$

Donc :

$$K_f|_{t \rightarrow 0} = -\frac{1}{S' \cdot C_0} \frac{dC}{dt} \quad (7.5)$$

Avec :

$$S' = \frac{6.r_{sl}}{d_p \cdot \rho_p} \quad (7.6)$$

avec  $d_p$  le diamètre de la particule de solide [cm],  $\rho_p$  la densité apparente du support [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $r_{sl}$  la concentration du support [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ].

( $-K_f \cdot S'$ ) est simplement la pente à l'origine de la courbe expérimentale ( $C/C_0$ ) en fonction du temps.

## 7.4 Coefficient de diffusion

Généralement le coefficient de diffusion d'un soluté dans un solvant est calculé selon la loi de Fick [99] qui est exprimée comme suit:

$$dm = -D.S.\frac{dC}{dX} dt \quad (7.7)$$

1. avec  $D$  le coefficient de diffusion [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $S$  la surface de diffusion [ $\text{cm}^2$ ],  $dm$  la quantité de matière diffusée [g],  $dC$  la différence de concentration entre les deux plans exprimée en [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ],  $dt$  la différence de temps [s],  $dC/dX$  le gradient de concentration; il a une valeur algébrique négative ou égale à 0 [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ],  $dm / \Delta t$  le débit de diffusion (Quantité de matière diffusée par unité de temps) [ $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ] et  $dm / (S dt)$  le flux de substance [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ].

2. Les différentes méthodes pouvant être utilisées pour le calcul du coefficient de diffusion sont discutées dans la section suivante comme suit.

### 7.4.1 Première méthode de calcul du coefficient de diffusion

Le transfert de la molécule d'un adsorbat à l'intérieur de la particule d'un adsorbant peut être limité par :

- Soit de la diffusion en phase fluide dans les macropores,
- Soit par la diffusion dans les micropores,
- Soit par limitation simultanée dus à la diffusion dans les macropores et la diffusion dans les micropores, comme il est représenté sur la figure (7.2).

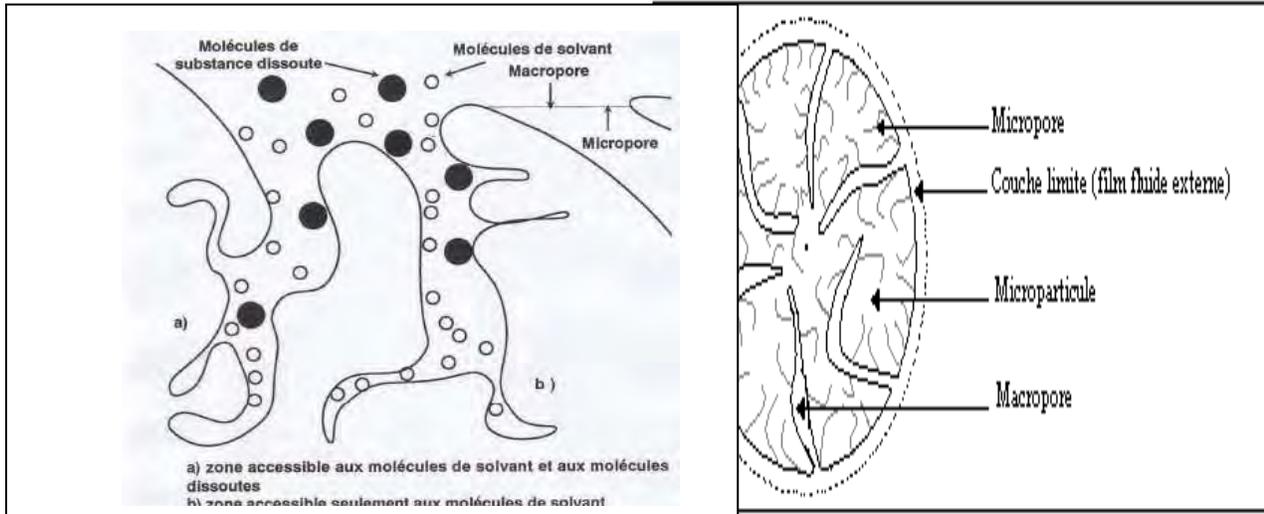


Figure (7.1) Particule de l'adsorbant [100, 111].

#### 7.4.1a Coefficient de diffusion interne (dans les micropores)

En admettant que l'agitation de l'adsorbant en solution est suffisante, l'influence du transfert de masse externe est minimisée. Par conséquent, la diffusion interne est l'étape cinétique limitante. La cinétique d'adsorption peut être alors décrite par l'équation (7-10) [101]:

$$C(t) = C_0 - K_f \cdot t^{1/2} \quad (7.10)$$

D'autre part on a:

$$q(t) = \frac{K_f \cdot t^{1/2}}{W} \quad (7.11)$$

Avec :

$$W = \frac{C - C_0}{q(t)} \quad (7.12)$$

La diffusion microporeuse peut être exprimée selon la relation (7.13) [101]:

$$\frac{q(t)}{q_e} = \frac{6}{\pi^{1/2}} \left( D_s \cdot \frac{t}{R_C^2} \right)^{1/2} \quad (7.13)$$

Ce qui permet d'exprimer le coefficient de diffusion superficielle ( $D_s$ ) par l'équation:

$$D_s = \frac{\pi}{36} (R_c \cdot \frac{K_f}{W \cdot q_e})^2 \quad (7.14)$$

Une extrapolation à tout le grain donne la relation (7-15) suivante:

$$D_s = \frac{\pi}{36} (R_g \cdot \frac{K_f}{W \cdot q_e})^2 \quad (7.15)$$

avec  $q_e$ ,  $q(t)$  la quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre et au temps,  $t$  respectivement [mg/g],  $R_c$  le rayon du micropore [cm],  $R_g$  le rayon du grain [cm],  $K_f$  le coefficient de transfert de masse [cm.s<sup>-1</sup>],  $W$  la masse de l'adsorbant par volume de réacteur [g.cm<sup>-3</sup>] et  $D_s$  le coefficient de diffusion superficielle interne [cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>].

#### 7.4.1b Coefficient de diffusion externe (dans les macropores)

Pour l'ensemble des écoulements, la relation proposée par Froessling peut être utilisée et est exprimée comme suit [97]:

$$sh_m = \frac{2R_g}{\delta} = 2.0 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (7.16)$$

avec  $Sh_m$  le critère de Sherwood.,  $Re$  le nombre de Reynolds qui est donné par l'équation :

$$Re = \frac{\rho \cdot V_a^* \cdot d_p}{\mu} \quad (7.17)$$

avec  $V_a^*$  la vitesse d'agitation [m/s]=  $V_a \cdot (2\pi \cdot r_{\text{barreau}}/60)$ ,  $r_{\text{barreau}}$  le rayon du barreau magnétique [m],  $V_a$  la vitesse d'agitation [tr/m] et  $Sc$  le nombre de Schmidt exprimé comme suit:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m} \quad (7.18)$$

avec  $\delta$  l'épaisseur de la couche limite donnée par:

$$\delta = \frac{D_m}{K_f} \quad (7.19)$$

Les équations (7-17), (7-18) et (7-19) donnent:

$$D_m = \frac{2R_g \cdot K_f}{2.0 + 0.6 \text{Re}^{1/2} \left( \frac{\mu}{\rho \cdot D_m} \right)^{1/3}} \quad (7.20)$$

$R_g$  le rayon de la particule solide (adsorbant) [m],  $\mu$  la viscosité dynamique [cp],  $D_m$  la coefficient de diffusion externe [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $K_f$ : le coefficient de transfert de masse [m/s],  $\rho$  la masse volumique du mélange acide/eau [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

La viscosité dynamique  $\mu$  [cp] de la solution de l'acide phosphorique est calculée par la relation suivante [102] :

Pour cela on a besoin de calculer la densité et la viscosité dynamique de mélange acide/eau.

La viscosité dynamique  $\mu$  [cp] de la solution de l'acide phosphorique se calcule par la relation suivante [102] :

$$\mu = \mu_w + 0.2233 \cdot \mu_m + 0.017841 \cdot \mu_m^2 \quad (7.21)$$

avec  $\mu_w$  la viscosité dynamique de l'eau à 25°C égal à 0.8902 cp et  $\mu_m$  la molalité de l'acide phosphorique [mol/kg] :

$$\mu_m = \frac{1}{\frac{\rho}{\text{molarité}} - M_{\text{acide}}} \quad (7.22)$$

avec  $\rho$  la masse volumique du mélange acide/eau [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

La densité de la solution de l'acide phosphorique se calcule par la relation suivante [103] :

$$d_{\text{acide/eau}} = \frac{(d_{\text{eau}} \cdot V_{\text{eau}}) + (d_{\text{acide}} \cdot V_{\text{acide}})}{V_{\text{eau}} + V_{\text{acide}}} \quad (7.23)$$

avec  $d_{\text{eau}}$  et  $d_{\text{acide}}$  les densités de l'eau et de l'acide, respectivement,  $V_{\text{eau}}$  et  $V_{\text{acide}}$  les Volumes de l'eau et de l'acide respectivement [l].

#### 7.4.1c Organigramme de la première méthode

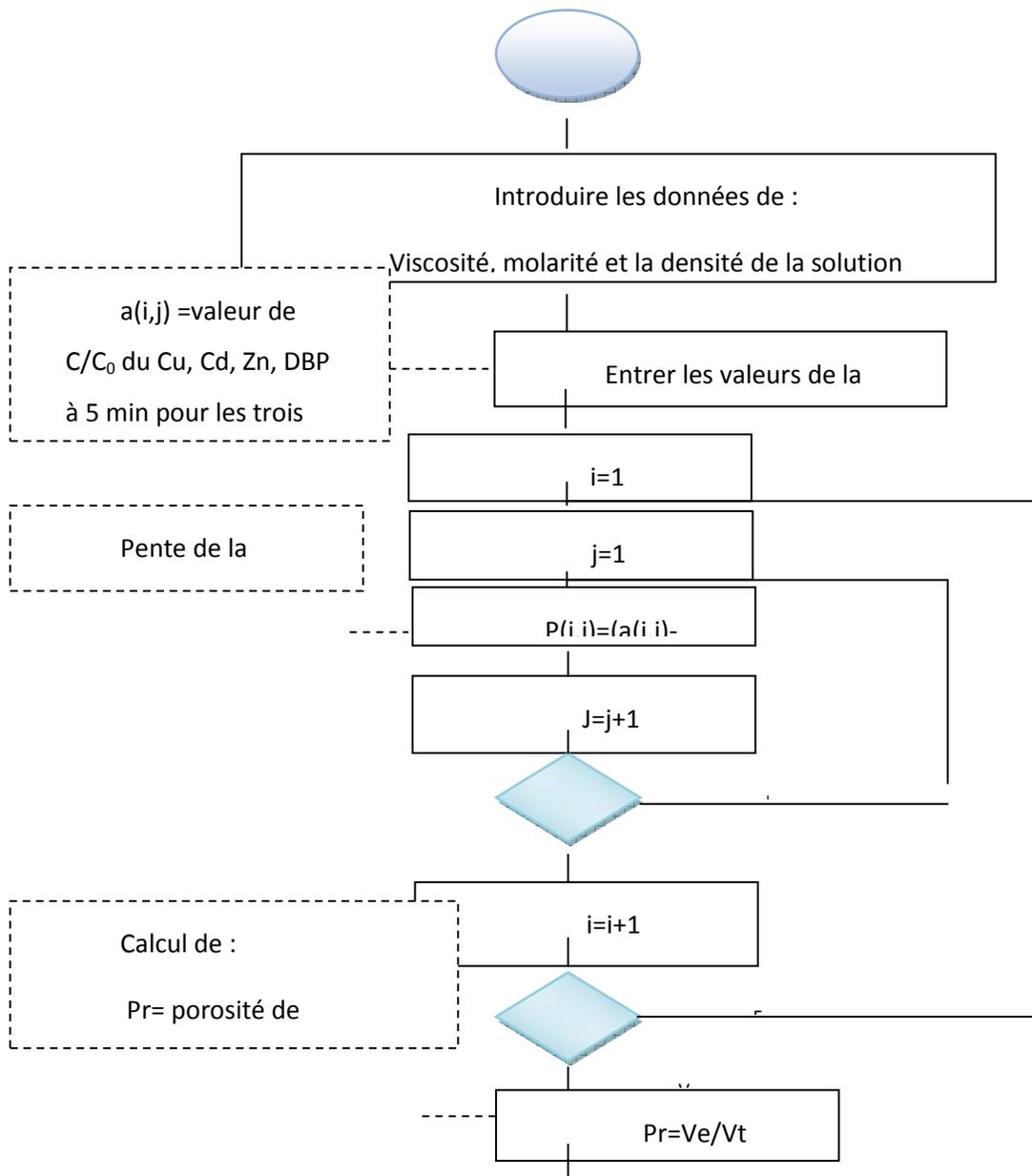
Un code de calcul en langage FORTRAN a été réalisé pour le calcul de :

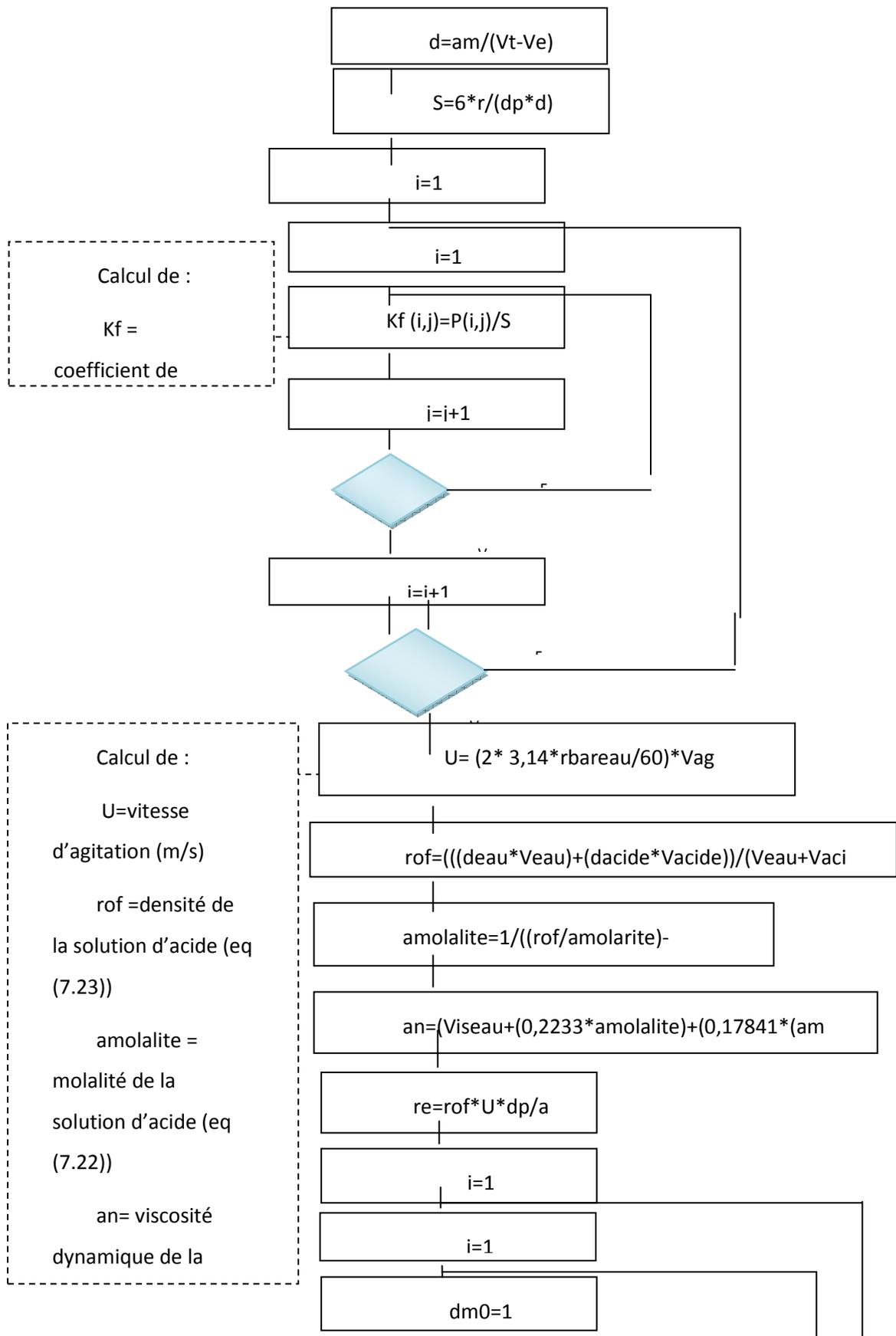
1. La porosité de l'adsorbant. (De l'équation (IV- 10) de chapitre IV).

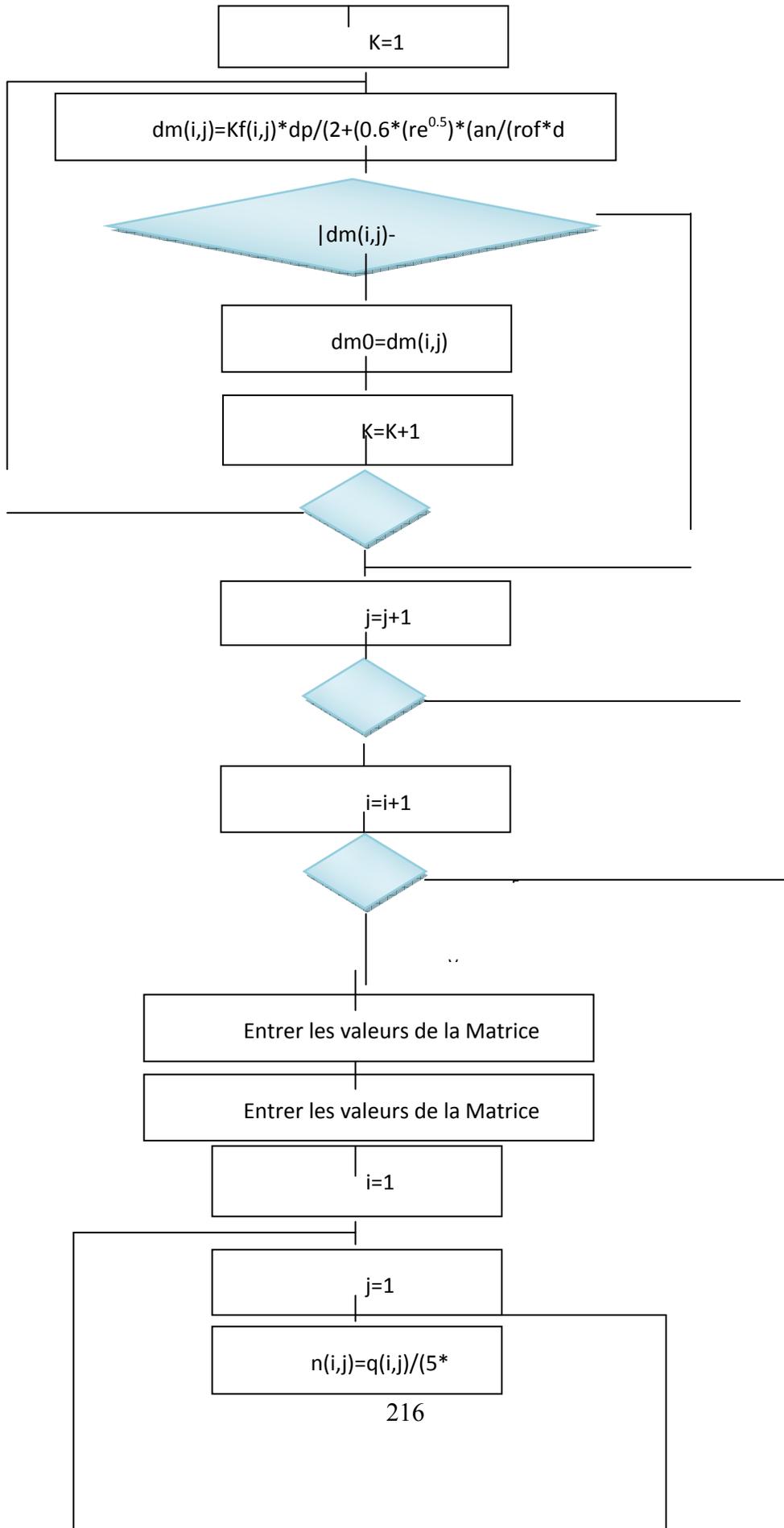
2. La densité apparente de l'adsorbant. (De l'équation (IV- 11) de chapitre IV).
3. Le coefficient de transfert de masse. (De l'équation (7-5)).
4. La densité du mélange acide/eau. (De l'équation (7-23)).
5. La viscosité dynamique du mélange acide/eau. (De l'équation (7-21)).
6. Le coefficient de diffusion interne. (De l'équation (7-15)).

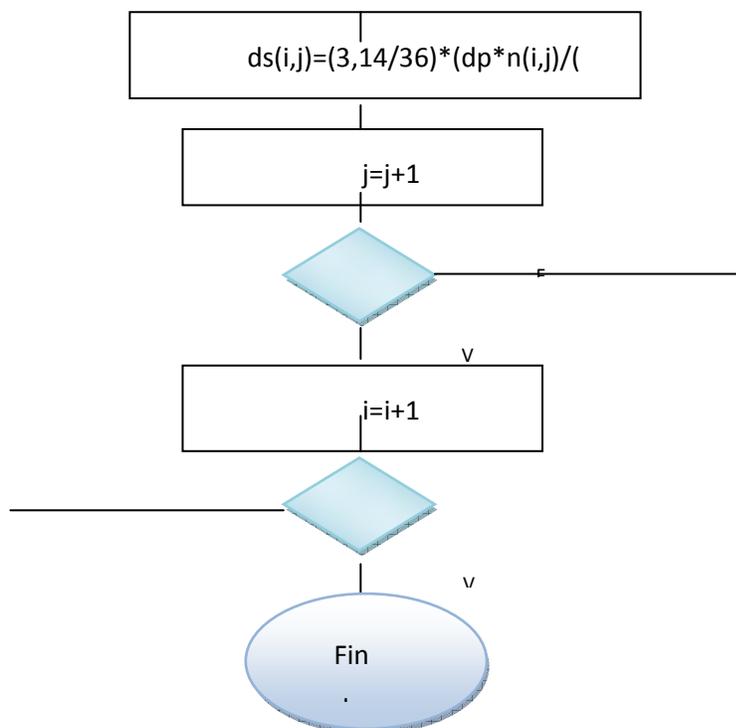
Le coefficient de diffusion externe. (De l'équation (7-20)). Pour résoudre cette équation la méthode du point fixe a été utilisée et est décrite en annexe 6.

L'organigramme montré dans la figure suivante illustre les différentes étapes suivies:









#### 7.4.1d Discussion des résultats des calculs de la première méthode

Les valeurs introduites dans le programme sont regroupées dans les tableaux suivants :

**Tableau 7.1: Valeurs de  $C/C_0$  à 5 min pour les trois types des adsorbants**

$C/C_0$	Cu	Cd	Zn	DBP
CAI	0.87494	0.8552	0.80	0.56452
Bentonite	0.97977	0.6485	0.25934	0.52529
CNO	0.80977	0.9385	0.20934	0.39529

**Tableau 7.2: Valeurs de la capacité  $q$  à 5min pour les trois types des adsorbants**

<b>q [mg/g]</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>DBP</b>
<b>CAI</b>	3.25156	1.5928	8.7	161.1276
<b>Bentonite</b>	0.02023	8.7875	91.10118	23.7355
<b>CNO</b>	6.65805	0.5535	144.69087	30.2355

**Tableau 7.3: Valeurs de la capacité à l'équilibre  $q_e$  pour les trois types des adsorbants**

<b><math>q_e</math> [mg/g]</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>DBP</b>
<b>CAI</b>	3.172	1.7677	8.72697	236.4041
<b>Bentonite</b>	0.04696	8.21	92.25615	31.0405
<b>CNO</b>	8.2936	0.7956	159.21915	31.0405

L'exécution du programme a donné les résultats suivants :

**Tableau 7.4: Valeurs du coefficient de transfert de masse  $K_f$  pour les trois types des adsorbants**

<b><math>K_f</math> [m/s]</b>	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>DBP</b>
<b>CAI</b>	2.956912.1 $0^{-05}$	3.423643.1 $0^{-05}$	4.728787.10 <sup>-</sup> 05	1.029646.10 <sup>-</sup> 04
<b>Bentonite</b>	4.783168.1 $0^{-06}$	8.310844.1 $0^{-05}$	1.751212.10 <sup>-</sup> 04	1.122401.10 <sup>-</sup> 04
<b>CNO</b>	4.497787.1 $0^{-05}$	1.454103.1 $0^{-05}$	1.869432.10 <sup>-</sup> 04	1.429773.10 <sup>-</sup> 04

**Tableau 7.5: Valeurs des coefficients de diffusion interne  $D_s$  pour les trois types des adsorbants**

<b>D<sub>s</sub></b> [m <sup>2</sup> /s]	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>DBP</b>
<b>CAI</b>	5.728282.10 <sup>-09</sup>	4.426012.10 <sup>-09</sup>	5.417748.10 <sup>-09</sup>	2.532428.10 <sup>-09</sup>
<b>Bentoni te</b>	1.011679.10 <sup>-09</sup>	6.245276.10 <sup>-09</sup>	5.315751.10 <sup>-09</sup>	3.187473.10 <sup>-09</sup>
<b>CNO</b>	3.513299.10 <sup>-09</sup>	2.638475.10 <sup>-09</sup>	4.501932.10 <sup>-09</sup>	5.172305.10 <sup>-09</sup>

**Tableau 7.6: Valeurs des coefficients de diffusion externe D<sub>m</sub> pour les trois types des adsorbants**

<b>D<sub>m</sub></b> [m <sup>2</sup> /s]	<b>Cu</b>	<b>Cd</b>	<b>Zn</b>	<b>DBP</b>
<b>CAI</b>	5.960636.10 <sup>-09</sup>	6.901486.10 <sup>-09</sup>	9.532439.10 <sup>-09</sup>	2.075593.10 <sup>-08</sup>
<b>Bentoni te</b>	9.642060.10 <sup>-10</sup>	1.675326.10 <sup>-08</sup>	3.530149.10 <sup>-08</sup>	2.262572.10 <sup>-08</sup>
<b>CNO</b>	9.066781.10 <sup>-09</sup>	2.931226.10 <sup>-09</sup>	3.768459.10 <sup>-08</sup>	2.882181.10 <sup>-08</sup>

**Tableau 7.7 : Autres résultats du programme**

<b>Paramètres calculé par le programme</b>	
<b>Porosité de l'adsorbant : CAI-Bentonite-CNO</b>	0.42.0.45-0.81
<b>Densité de l'adsorbant : CAI-Bentonite-CNO</b>	0.75-0.85-1.03
<b>Viscosité dynamique de la solution d'acide phosphorique (1M) cpo</b>	0.8904376
<b>Nombre de Reynolds</b>	0.6409768

La première partie de l'étude numérique du phénomène d'adsorption du cuivre, cadmium, zinc et DBP présents dans l'acide phosphorique, dans un réacteur batch; est basée sur le calcul des coefficients de transfert de matière et de diffusion interne et externe pour les trois adsorbants CAI, bentonite et CNO. Et cela en appliquant des corrélations trouvées dans la littérature. Un code de calcul en Fortran a été développé pour déterminer ces coefficients utilisant la méthode du point fixe. L'exécution du programme sur l'adsorption du cuivre, cadmium, zinc et DBP permet de calculer facilement le coefficient de diffusion superficielle intra granulaire  $D_s$ , ainsi que le coefficient de transfert de masse  $K_f$ , et cela pour n'importe quel système d'adsorption en introduisant simplement les données expérimentales.

A priori dans un chapitre précédent, la porosité de l'adsorbant a été déterminée à partir d'une expérience cinétique assez simple pour avoir les valeurs de  $(C/C_0)$  à un temps proche de 0, permettant d'acquérir les coefficients de diffusion superficielle par l'injection de ces paramètres dans le code de calcul développé.

Les résultats concernant le coefficient de transfert de matière pour le même adsorbant montrent que ce dernier est du même ordre pour tous les éléments présents sur le solide adsorbant, cependant sa valeur est plus importante pour le DBP et le zinc que pour le cuivre et le cadmium, d'où un transfert de matière plus faible pour ces deux derniers éléments par rapport aux premiers. Cela vérifie les résultats expérimentaux des rendements des deux éléments DBP et Zinc qui sont plus importants que ceux du cuivre et du cadmium.

D'autre part d'après les résultats de calcul des coefficients de diffusion interne et externe, il peut être remarqué que pour le même adsorbant toutes les valeurs du coefficient interne sont du même ordre, similairement aux coefficients externes, avec cependant de plus grandes valeurs pour le externe pour certains éléments, insinuant que la diffusion des adsorbats a lieu au niveau des macropores et micropores.

#### 7.4.2 Deuxième méthode de calcul du coefficient de diffusion

Comme pour l'équilibre, les cinétiques sont fonctions du couple polluant - adsorbant, mais, en plus, il faut prendre en compte l'hydrodynamique du réacteur. Le modèle, qui s'est avéré le plus intéressant, est un modèle qui prévoit une diffusion dans le film laminaire qui enrobe le grain de l'adsorbant et une diffusion en phase adsorbée au sein de grain (modèle H.S.D.M ( Homogeneous Surface Diffusion **MODEL** ). Dans le cas d'un réacteur discontinu, l'encadré suivant résume les équations nécessaires.

##### 7.4.2a Bilan de transfert de matière

- Diffusion limitante dans les microsopes: dans le cas de la diffusion limitante dans les microsopes, les concentrations sont indépendantes de la taille de l'agrégat ( $r$ ). Pour une microparticule isolée comme schématisé par la figure 7.2, un bilan de matière dans un élément de volume sphérique (dans le microparticule) entre  $r_c$  et  $(r_c+dr_c)$  peut être écrit comme suit:

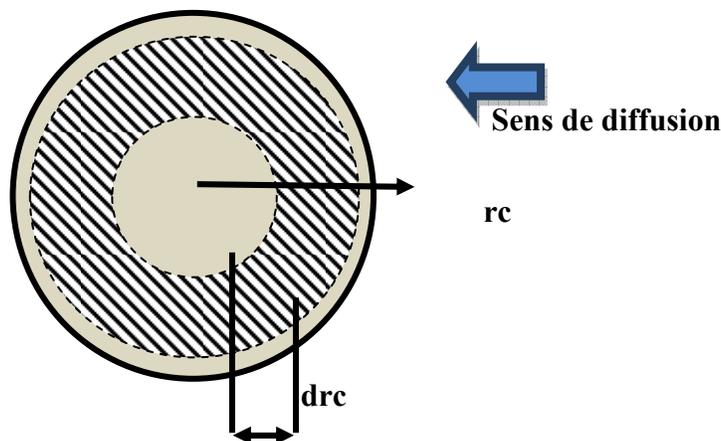


Figure (7.2) Un élément de volume sphérique

- Le bilan de matière dans l'élément de volume s'écrit en général :

$$\text{Entrée} + \text{Apparition} = \text{Sortie} + \text{Disparition} + \text{Accumulation}$$

En excluant toute réaction chimique (apparition ou disparition) pendant le transfert de matière, le bilan devient:

$$\text{Entrée} - \text{Sortie} = \text{Accumulation}$$

Utilisant la loi de de Fick, bilan de matière s'écrit:

$$-D_s S(rc + drc) \frac{\partial Q}{\partial rc} \Big|_{rc+drc} + D_s S(rc) \frac{\partial Q}{\partial rc} \Big|_{rc} = \Delta V \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (7.24)$$

D'où l'équation finale de la diffusion limitante dans les micropores:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{Ds}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (7.25)$$

#### 7.4.2b Model mathématique

- Dans un système de coordonnées sphériques, l'équation de diffusion en régime transitoire fait intervenir des termes de premier et de second ordre dans le Laplacien; sous forme dimensionnelle la différence radiale pour un problème axi – symétrique et pour tout constituant, s'écrit :

- Bilan massique

$$\frac{dC_b}{dt} V = -m \frac{dq_{avg}}{dt} \quad (7.26)$$

Avec :

$$q_{avg} = \frac{3}{(dp/2)^2} \int_0^{dp/2} q(r,t) r^2 dr \quad (7.27)$$

- Diffusion superficielle

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{Ds}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (7.28)$$

Avec les conditions initiale et au centre suivantes :

$$q(r,0) = 0 \quad (7.29)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad \text{pour } r = 0 \quad (7.30)$$

et les conditions initiales à  $t = 0$ ,  $C_i = C_{0,i}$ ,  $C_{s,i} = 0$  et  $q_i = 0$

- Continuité du flux à la surface du grain

$$\rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} = K_f (C_b - C_s) \quad \text{à } r = R_p \quad (7.31)$$

- Equilibre à la surface du grain

$$q_s = K_t C_s^n \quad (7.32)$$

avec  $C_s(t)$  la concentration de la phase adsorbée dans l'interface solide liquide [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $C_b(t)$  la concentration de la phase liquide [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ],  $K_t$  et  $n$  les constantes d'isotherme d'adsorption de *Freundlich* [ $(\text{mg}/\text{g})(\text{l}/\text{mg})^{1/n}$ ],  $d_p$  le diamètre de la particule de solide [ $\text{cm}$ ],  $D_s$  le coefficient de diffusion [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $q(r,t)$  la capacité d'adsorption du support en fonction du rayon d'adsorbant [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $q_{\text{avg}}$  la capacité moyenne d'adsorption du support [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $q_s(t)$  la capacité d'adsorption du support dans l'interface solide-liquide [ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ] et  $K_f$  le coefficient de transfert de masse du film liquide [ $\text{cm}/\text{s}$ ]

Pour  $n=1$  dans l'équation (7-32), c'est le cas d'adsorption linéaire, pour  $n=0$  le model HSDM devient un simple cas de diffusion dans une sphère où la solution est constante, et est présentée par Carslaw et Jaeger [104]. Pour  $n \neq 0$ , et  $n \neq 1$ , un problème de non linéarisation est posé. Les variables adimensionnelles des équations précédentes sont les suivantes:

$$C_b^* = C_b / C_0 ; q^* = q / q_0 ; T^* = 4D_s t / d_p^2 ; R^* = 2r / d_p \quad (7.33)$$

Elles représentent respectivement la concentration de la phase adsorbante, la capacité d'adsorption, le temps, et la distance radiale. Le variable de distribution adimensionnelle est définie comme suit :

$$D_g = \frac{m q_0}{V C_0} \quad (7.34)$$

D'une autre part le nombre de Biot est défini comme suit :

$$Bi = \frac{K_f d_p C_0}{2D_s \rho_p q_0} \quad (7.35)$$

Le nombre de Biot (Bi) est un nombre sans dimension utilisé dans les calculs de transfert thermique en phase transitoire. Il compare les résistances au transfert thermique à l'intérieur et à la surface d'un corps.

Les équations adimensionnelles sont donc obtenues comme suit [51] :

$$C_b^* + D_g \cdot q_{avg}^* = 1 \quad (7.36)$$

$$q_{avg}^* = 3 \int_0^1 q^* \cdot R^* \, dR^* \quad (7.37)$$

$$\frac{\partial q^*}{\partial T^*} = \frac{1}{R^{*2}} \frac{d}{dR^*} \left( R^{*2} \frac{dq^*}{dR^*} \right) \quad (7.38)$$

$$q^*(R^*, 0) = 0 \quad (7.39)$$

$$\frac{\partial q^*(0, T^*)}{\partial R^*} = 0 \quad (7.40)$$

$$\frac{\partial q^*(1, T^*)}{\partial R^*} = Bi(C_b^* - C_s^*) \quad (7.41)$$

$$q_s^* = C_s^{*n} \quad (7.42)$$

avec  $T^*$  le temps dimensionnel,  $R^*$  la coordonnée radiale dimensionnel,  $q_{avg}^*$  la capacité d'adsorption dimensionnelle du support et  $D_g$  le paramètre de distribution de surface.

#### 7.4.2c Procédure numérique

Parmi les méthodes de résolutions généralement adoptées, la méthode des différences finies semble être la plus simple du fait qu'elle repose sur deux notions: la discrétisation des opérateurs de dérivation/différentiation (assez intuitive) d'une part, et la convergence du schéma numérique ainsi obtenu d'autre part.

L'équation (7-38) est discrétisée à l'aide du schéma explicite dont le critère de stabilité est  $\lambda' = \frac{\Delta t}{\Delta r^2} \leq \frac{1}{2}$  [105] ; ( $\lambda'$  critère de stabilité,  $\Delta t$ ,  $\Delta r$  pas de temps et de rayon) où les nœuds du maillage sont répartis uniformément. La résolution est réalisée par la méthode de Gauss Seidel, respectant les conditions initiales et aux limites. L'équation (7-37) est ensuite résolue à l'aide de la méthode des trapèzes pour obtenir directement les valeurs de  $C_b^*$  par le biais de l'équation (7-36).

Une valeur initiale de  $C_S$  à  $t = 0$  est prise égale à zéro [98] et est introduite dans l'équation (7-41). Les valeurs de  $C_b^*$  sont comparées à celles obtenues par l'équation (7-36). Si la différence est satisfaisante les valeurs de  $C_S$  sont exactes sinon il faut recalculer  $C_S$  par la formule utilisée par [51] :

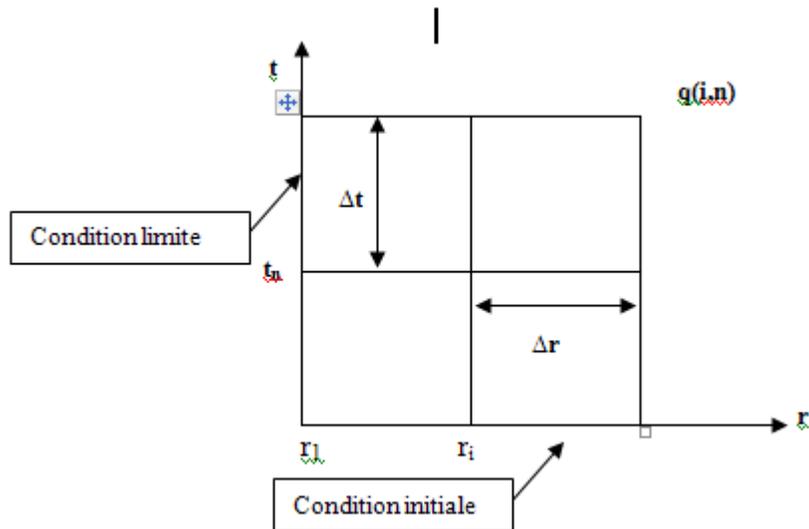
$$C_S = C_S \pm \frac{C_{b1}^* - C_{b2}^*}{z}; \quad (7.43)$$

$z$  est un facteur qui peut être pris constant ou croît avec les itérations.

Si la première valeur de  $C_S$  est loin de sa valeur exacte, la différence entre  $C_{b1}$  et  $C_{b2}$  est grande, dans ce cas  $z$  prend une valeur grande, pour une convergence lente et un temps de compilation important. Par contre si la valeur initiale de  $C_S$  est proche de la valeur exacte, une valeur petite de  $z$  peut être utilisée, telle que  $5 \leq z \leq 20$  [51]. Les valeurs exactes de  $C_S$  sont ensuite utilisées pour calculer  $q_s^*$  à partir de l'équation (7-42)

#### 7.4.2d Maillage

Le choix du maillage conditionne la qualité de la solution et dépend généralement de la nature de la fonction et sa variation (rapide ou lente). Il n'est pas nécessairement uniforme et dans certains problèmes il doit être variable. Le pas (global) de l'approximation peut être défini comme le plus grand pas du maillage. Un pas global tendant vers 0 implique une répartition des points du maillage dans tout le domaine d'étude [105].



**Figure (7.3) Elément de maillage de la sphère espace - temps**

Il est aussi nécessaire d'avoir un schéma numérique qui consiste en la résolution de l'équation différentielle initiale en substituant les formulations des dérivées/différentielles obtenues par approximation aux opérateurs eux-mêmes sur tous les points du maillage.

Les équations doivent être réorganisées pour faire apparaître un schéma explicite (ex : les valeurs à la date  $t+1$  données en fonction des valeurs des dates  $0$  à  $t$ ) ou implicite (une équation lie les valeurs passées, présentes et futures sans une expression de ces dernières seules). Dans un cadre de modélisation classique d'opérateurs linéaires dans des équations différentielles linéaires, un système d'équations linéaires de dimension égale au nombre de nœuds du maillage (en fait un peu moins, du fait des données initiales, par exemple) est obtenu. Par conséquent résoudre le schéma numérique signifie simplement trouver les valeurs discrètes de la fonction en chaque nœud.

La différence entre les deux types de schémas peut venir du fait que les schémas explicites engendrent des systèmes d'équation à matrice triangulaire ou trigonalisables, ce qui n'est pas le cas des schémas implicites. Cependant les méthodes de résolution des schémas peuvent faire appel à des méthodes d'optimisation comme à des méthodes algébriques classiques [105]. Dans le présent

travail, un schéma explicite a été choisi pour la discrétisation des équations différentielles, mais une description plus détaillée des différents schémas de discrétisation est insérée dans l'annexe 7.

Fondamentalement, une discrétisation démarre d'un développement d'une fonction par le biais du développement de Taylor, comme montré dans la section suivante.

La discrétisation de l'équation de la diffusion superficielle (7-38) suivant le développement de Taylor s'écrit :

$$\frac{q_i^{n+1} - q_i^n}{\Delta t} = \frac{q_{i+1}^{n+1} - 2q_i^{n+1} + q_{i-1}^{n+1}}{(\Delta r)^2} + \frac{2}{(i-1)\Delta r} \frac{q_{i+1}^{n+1} - q_{i-1}^{n+1}}{2\Delta r} \quad (7.44)$$

Où l'indice  $i$  ( $1 \leq i \leq N$ ) précise le nœud du maillage :

$$q_i^n = \frac{\Delta t}{(\Delta r)^2} \left(1 + \frac{1}{(i-1)}(q_{i+1}^{n+1} + q_{i-1}^{n+1}) - \left(1 + \frac{2\Delta t}{(\Delta r)^2}\right)q_i^{n+1}\right) \quad (7.45)$$

Une discrétisation des conditions aux limites est aussi nécessaire où dans l'exemple traité la fonction ( $q$ ) est imposée selon l'équation (7-40), ou  $i=1$  ( $r=0$ ), il peut être écrit:

$$\frac{\partial q}{\partial R} \Big|_{i=1} = 0 \quad (7.46)$$

Cette condition aux limites de type Newton sera discrétisée au second ordre non centré à l'aide du développement de Taylor, au nœud  $i=N$ , pour donner:

$$\frac{\partial q}{\partial R} \Big|_{i=N} = \frac{3.q(N, j) + q(N-2, j) - 4.q(N-1, j)}{2\Delta R} \quad (7.47)$$

Pour une dérivée nulle, la fonction aux nœuds  $i=N$  peut s'écrire en fonction des( $q$ ) aux nœuds ( $N-1$ ) et ( $N-2$ ) :

$$q(N, j) = \frac{4.q(N-1, j) - q(N-2, j)}{3} \quad (7.48)$$

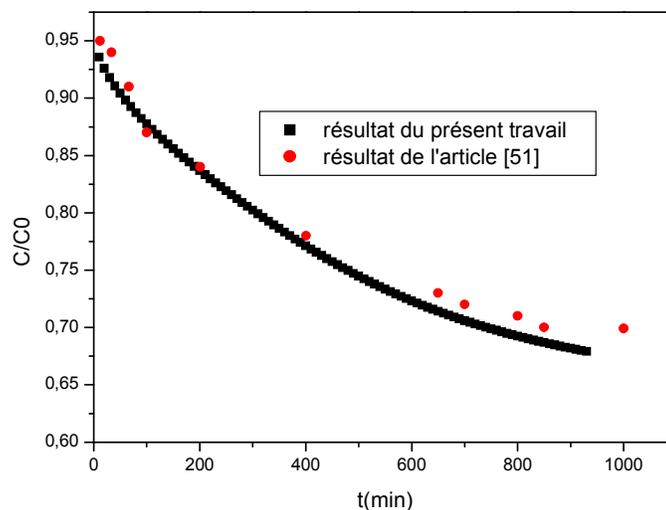
Pour la condition aux limites (7.41) la discrétisation est plus simple :

$$\frac{\partial q^*(1, T^*)}{\partial R^*} = \frac{3.q(np1) + q(n-1) - 4.q(n)}{2\Delta R} \quad (7.49)$$

### 7.4.2e Résultats et discussion de la deuxième méthode

- Validation du programme : la diffusion superficielle intra-granulaire  $D_s$ , ne peut être obtenue que par l'ajustement de la courbe déterminée numériquement à la courbe expérimentale. Un logiciel de simulation de réacteur discontinu a donc été développé en utilisant la méthode des collocations orthogonales [51] où les données qui y sont rapportées sont introduites dans le code développé dans le présent travail. Les résultats sont montrés sur la figure (7-3) où une comparaison avec les valeurs obtenues par [51], permet de conclure une erreur maximale de moins de 1.49 %, calculée par le biais de la formule suivante :

$$\text{erreur}(\%) = \frac{|valeur\ expérimentale - valeur\ numérique|}{valeur\ expérimentale} \quad (7.50)$$



**Figure (7.4) : Validation du code de calcul développé au cours du présent travail par rapport aux résultats de [51]**

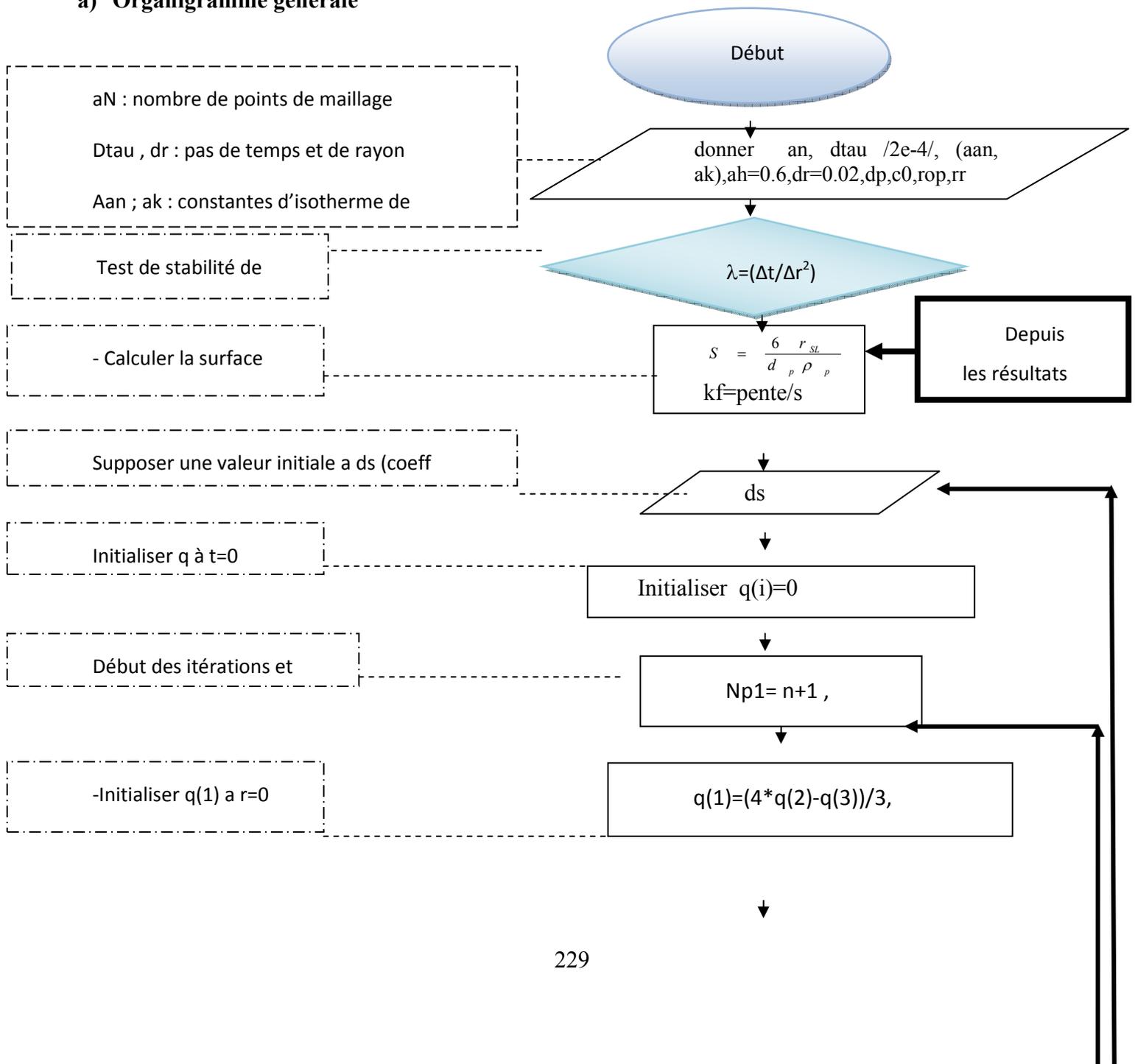
- Application sur l'adsorption du  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Zn}^{+2}$ , DBP présents dans  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans un réacteur batch. Pour ce cas le paramètre  $K_f$  est inconnu. La procédure utilisée à fin de calculer le coefficient  $D_s$  est selon les étapes suivantes :

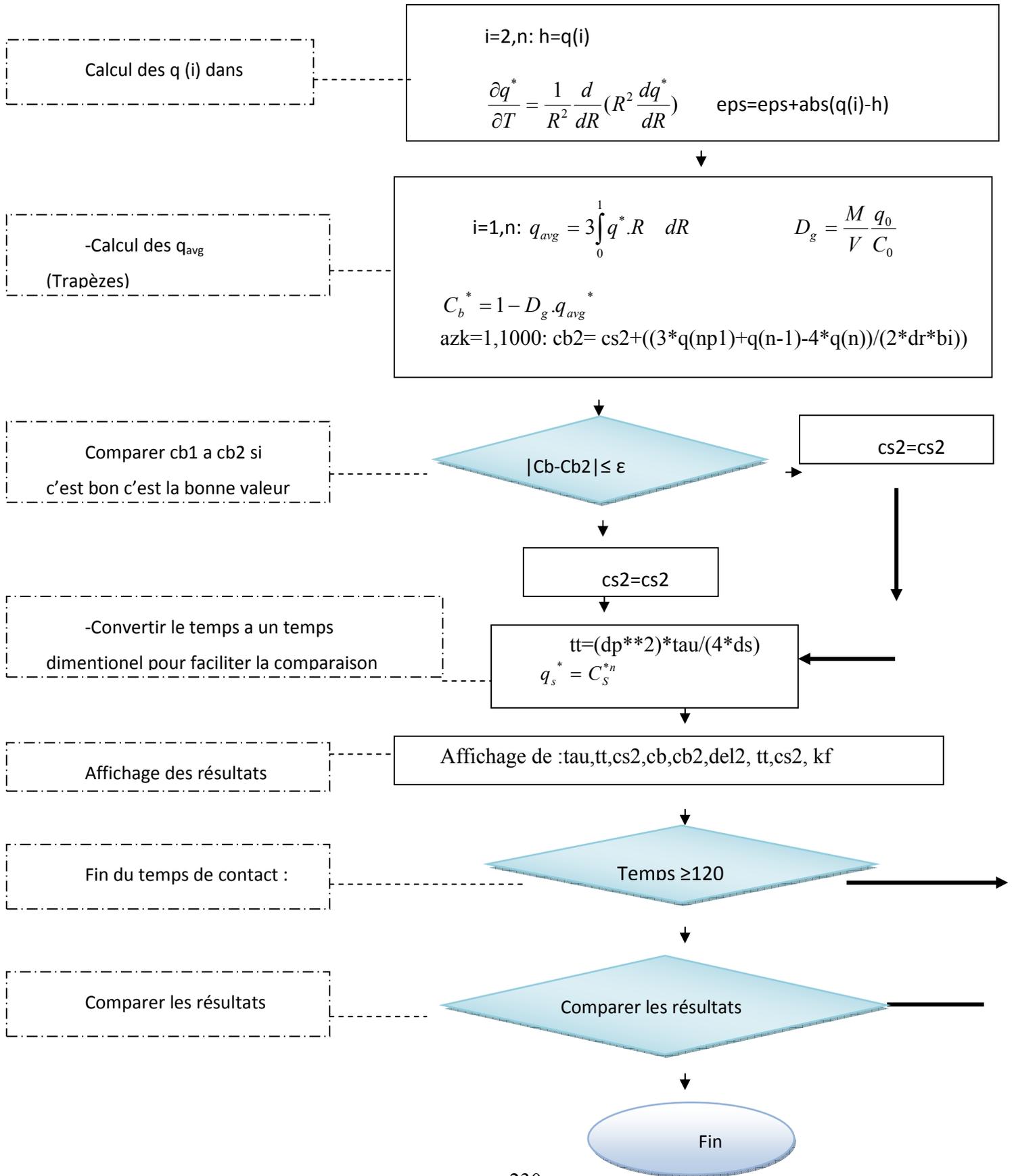
1) Calculer le coefficient de transfert de masse  $K_f$  par la méthode appliquée par F.Mohellebi et F.Lakel [98], Weber et Morris [106], MCKay et Poots [107] ; MCKay et al [108] : (Equation 7-6).

2) On revient au programme de validation, en supposant initialement une valeur du coefficient de diffusion  $D_s$ ; et on obtient donc les résultats de  $C/C_0$  en fonction du temps, tout en vérifiant l'exactitude des valeurs  $C_s$ , et la stabilité du schéma explicite.

3) Comparer les résultats obtenus par l'étape 2 aux résultats de  $C/C_0$  en fonction du temps obtenus expérimentalement, si la différence est satisfaisante donc la valeur de  $D_s$  est juste, sinon changer la valeur initiale de  $D_s$  et revenir à l'étape 2. Les méthodes de Gauss Seidel et trapèzes sont décrites en annexe 6

### a) Organigramme générale





**b) Résultats de la deuxième méthode**

Le tableau (7.8) représente les données expérimentales utilisées dans les codes de calculs, et cela pour les cas d'adsorption du cuivre, cadmium, et zinc en utilisant la bentonite, le charbon actif et les noyaux d'olives comme supports.

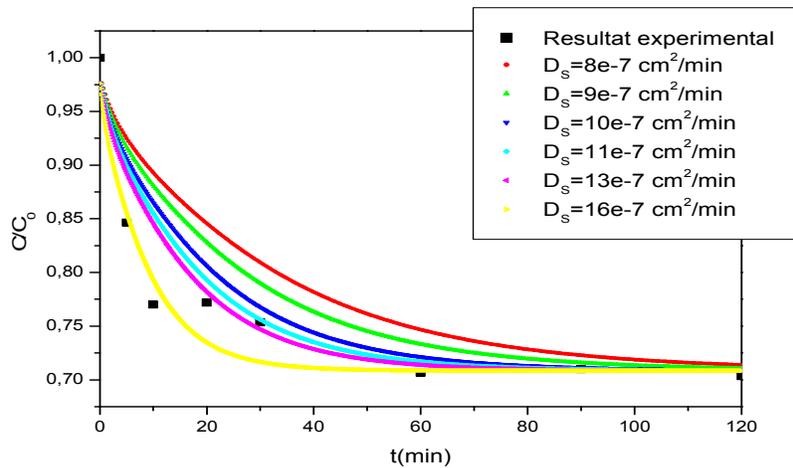
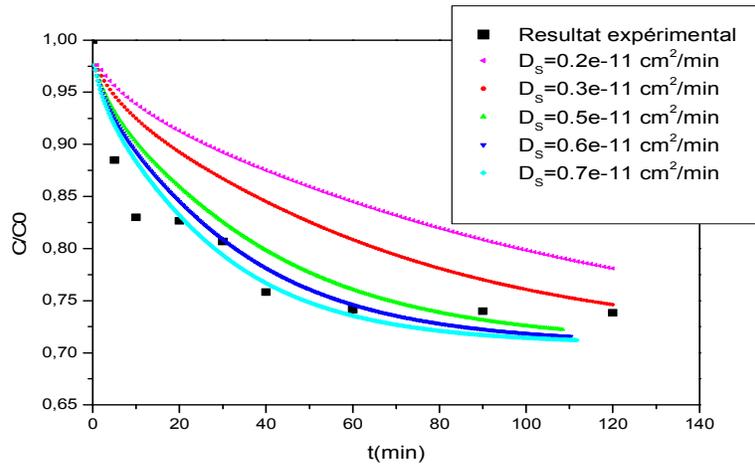
**Tableau 7.8 : Les données expérimentales utilisées dans les codes de calcul**

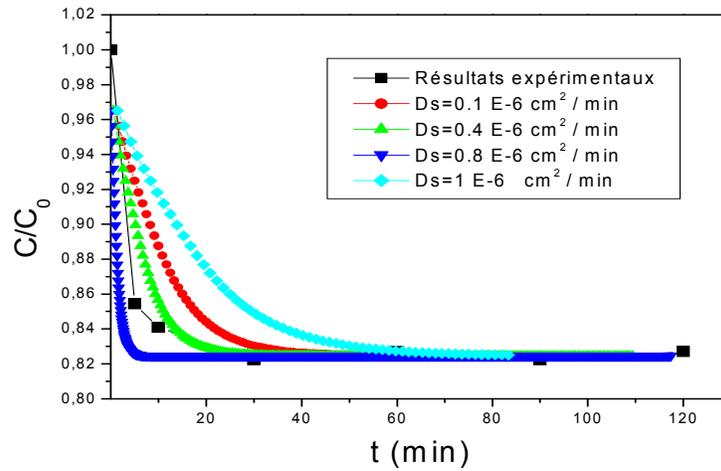
Paramètres	Cas d'adsorption du Cu présent en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par			Cas d'adsorption du Cd présent en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par		
	Bentonite	CAI	CNO	Bentonite	CAI	CNO
d <sub>p</sub> (cm)	2.10 <sup>-4</sup>	0.055	0.07	2.10 <sup>-4</sup>	0.055	0.07
ρ <sub>p</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.7510-3	0.6	1.2	0.7510-3	0.6	1.2
K	0.03795	0.1949	0.1143	0.19582	0.04588	0.015
n	0.8261	3	5	0.426	0.77963	44
C <sub>0</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	6.10 <sup>-6</sup>	0.417	0.1936	3.10 <sup>-6</sup>	3.10 <sup>-6</sup>	0.941
		6.10 <sup>-6</sup>	6			28
			6.10 <sup>-6</sup>			3.10 <sup>-6</sup>

Paramètres	Cas d'adsorption du Zn présent en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par			Cas d'adsorption du DBP présent en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par		
	Bentonite	CAI	CNO	Bentonite	CAI	CNO
d <sub>p</sub> (cm)	2.10 <sup>-4</sup>	0.055	0.07	2.10 <sup>-4</sup>	0.055	0.07
ρ <sub>p</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	0.7510 <sup>-3</sup>	0.6	1.2	0.7510 <sup>-3</sup>	0.6	1.2
K	0.02167	0.174666	0.2501	3.17964	1.98672	0.617
n	0.59836	0.19759	5	0.21218	0.9297	31
C <sub>0</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	10.10 <sup>-6</sup>	10.10 <sup>-6</sup>	0.4206	50.10 <sup>-6</sup>	50.10 <sup>-6</sup>	1.273
			4			02
			10.10 <sup>-6</sup>			50.10 <sup>-6</sup>

## 1- Cas du cuivre

La figure (7.4.a) montre la concentration adimensionnelle  $C/C_0$  en fonction du temps, plusieurs valeurs du coefficient  $D_s$  sont supposées jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant entre les deux courbes numérique et expérimentale.

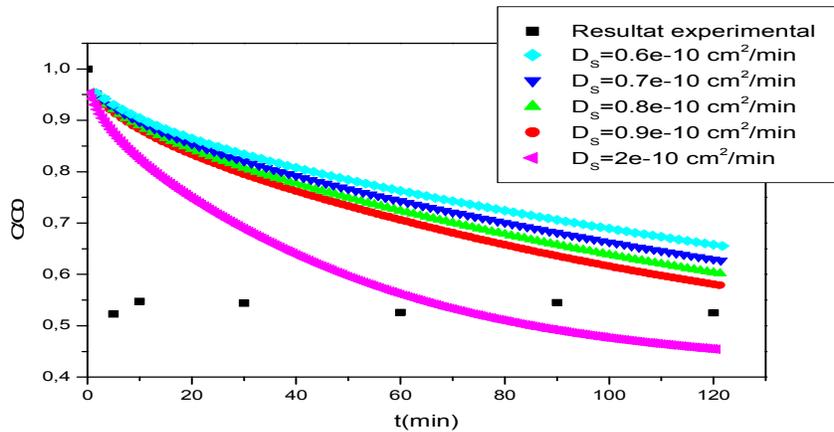


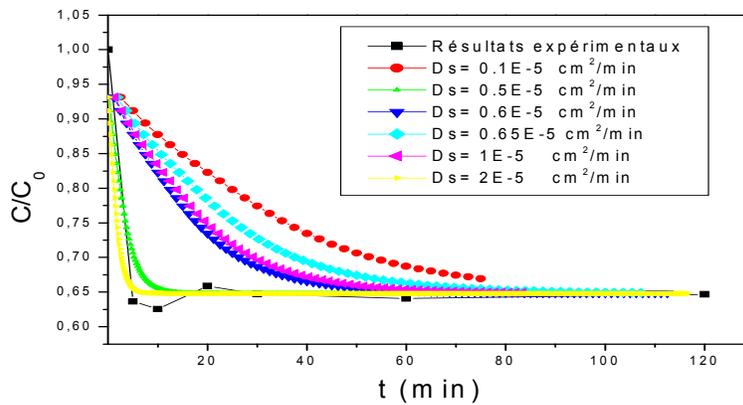
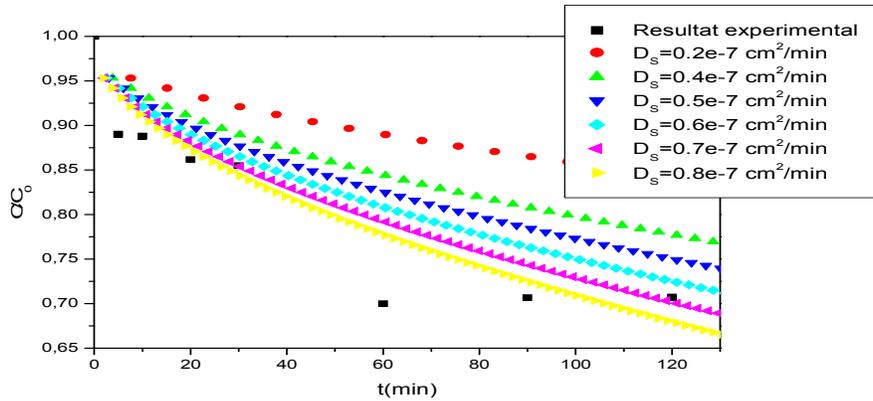


**Figure (7.5.a) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle**  
**Cas d'adsorption du Cuivre présent en  $H_3PO_4$  en utilisant :**  
**(A) Bentonite; (B) CAI, (C) CNO**

**2- Cas du cadmium**

La figure (7.4.b) montre la concentration adimensionnelle  $C/C_0$  en fonction du temps, plusieurs valeurs du coefficient  $D_s$  sont assimilés jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant entre les deux courbes numérique et expérimentale.

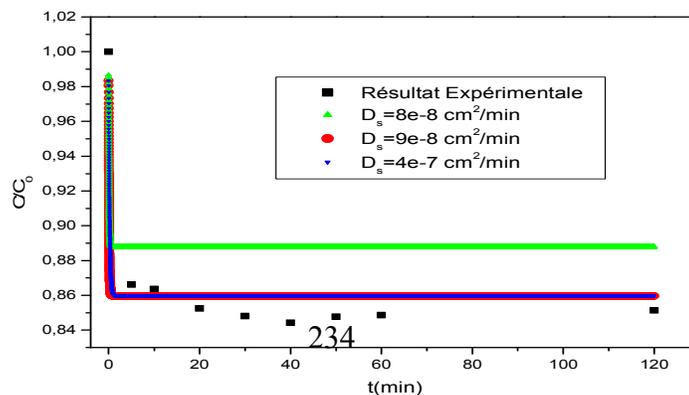


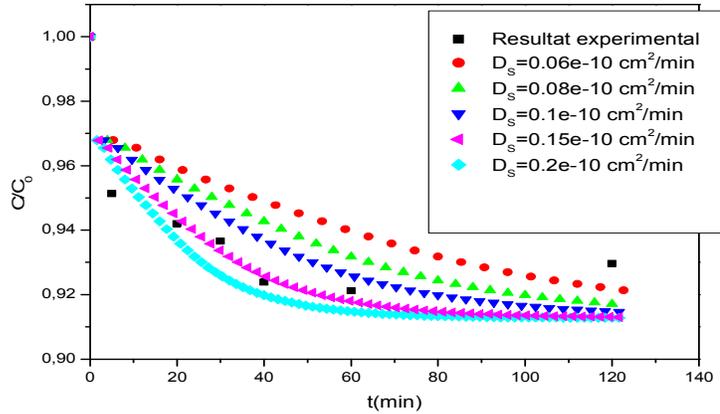


**Figure (7.5.b) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle**  
**Cas d'adsorption du cadmium présent en  $H_3PO_4$  en utilisant :**  
**(A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO**

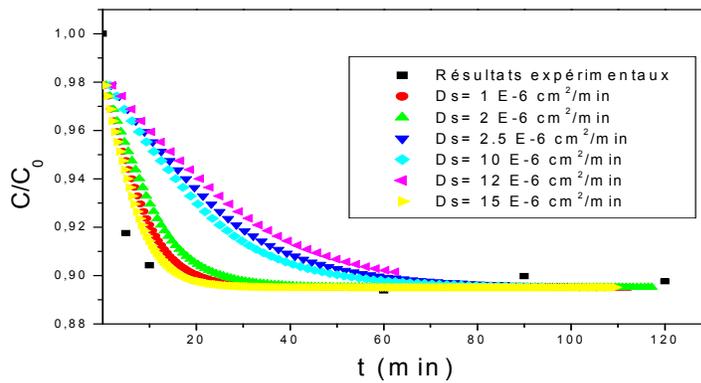
### 3- Cas du Zinc

La figure (7.4.c) montre la concentration adimensionnelle  $C/C_0$  en fonction du temps, plusieurs valeurs du coefficient  $D_s$  sont assimilés jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant





entre les deux courbes numérique et expérimentale.



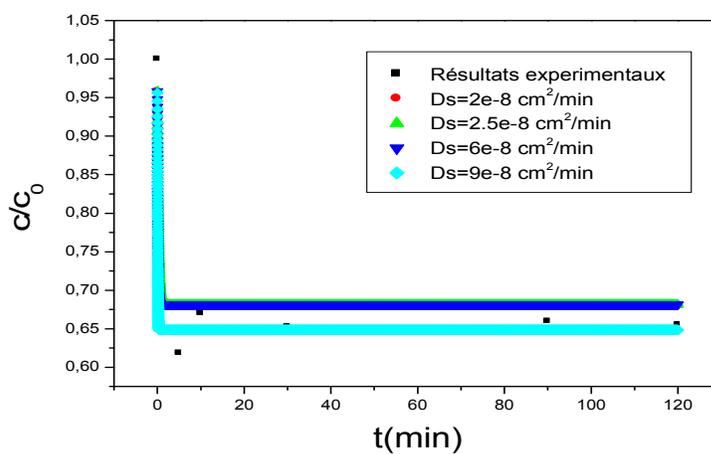
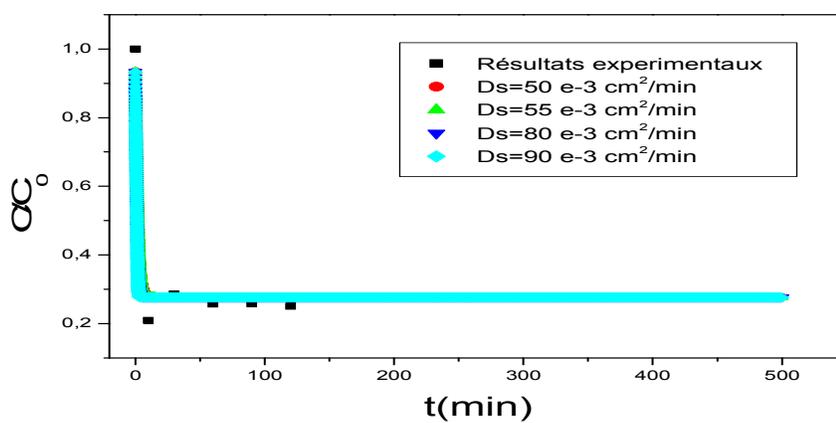
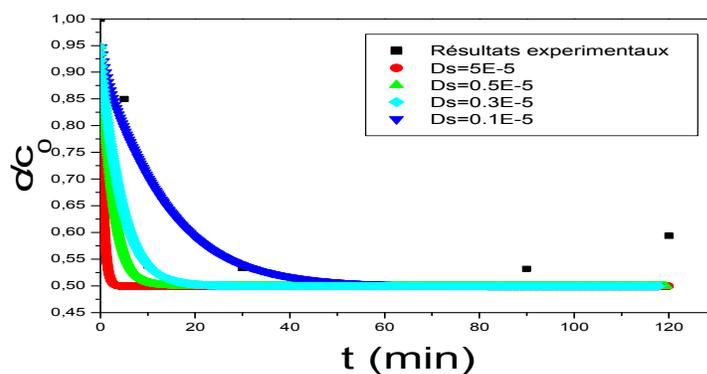
**Figure (7.5.c) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle**

**Cas d'adsorption du Zinc présent en  $H_3PO_4$  en utilisant :**

**(A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO**

#### **4- Cas du DBP**

La figure (7.4.d) montre la concentration adimensionnelle  $C/C_0$  en fonction du temps, plusieurs valeurs du coefficient  $D_s$  sont assimilés jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant entre les deux courbes numérique et expérimentale.



**Figure (7.5.D) : Recherche du coefficient de diffusion superficielle**

**Cas d'adsorption du DBP présent en  $H_3PO_4$  en utilisant :**

**(A) CNO ; (B) CAI, (C) BENTONITE**

Suivant la procédure de calcul expliquée si dessus on a pu calculer le coefficient de diffusion  $D_s$ , et cela pour tous les cas étudiés, les résultats sont montrés dans le tableau (7.9).

**Tableau 7.9 : Les résultats obtenus des coefficients de diffusion  $D_s$**

Coefficient	Cas d'adsorption du $\text{Cu}^{+2}$			Cas d'adsorption du $\text{Cd}^{+2}$		
	présent en $\text{H}_3\text{PO}_4$ par			présent en $\text{H}_3\text{PO}_4$ par		
	Bentonite	CAI	CNO	Bentonite	CAI	CNO
$D_s$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$0.01166 \cdot 10^{-11}$	$0.2666 \cdot 10^{-7}$	$0.00667 \cdot 10^{-6}$	$0.033 \cdot 10^{-10}$	$0.01333 \cdot 10^{-7}$	$0.00333 \cdot 10^{-5}$

Coefficient	Cas d'adsorption du $\text{Zn}^{+2}$			Cas d'adsorption du DBP		
	présent en $\text{H}_3\text{PO}_4$ par			présent en $\text{H}_3\text{PO}_4$ par		
	Bentonite	CAI	CNO	Bentonite	CAI	CNO
$D_s$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$0.066 \cdot 10^{-7}$	$0.25 \cdot 10^{-6}$	$0.0033 \cdot 10^{-10}$	$0.15 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$0.005 \cdot 10^{-5}$

En suivant la deuxième méthode et à partir de la méthode des différences finies résolues par la méthode numérique de Gauss Seidel, le coefficient de diffusion ( $D_s$ ) a été obtenu pour les cas d'adsorption du cuivre, cadmium, zinc et DBP présents dans l'acide phosphorique dans un réacteur batch en utilisant la bentonite, le charbon actif et les noyaux d'olives comme adsorbants.

Une première étape concernant la validation du code de calcul, par comparaison des résultats obtenus avec ceux rapportés dans [514], a donné une erreur maximale de 1.49 %, confortant l'approche adoptée.

La deuxième étape consiste à calculer le coefficient de transfert de masse ( $K_f$ ) à l'aide de la méthode de la pente à l'origine utilisée par [98], qui offre une possibilité de calculer ( $K_f$ ) en utilisant les résultats expérimentaux, ensuite la dernière étape comporte le calcul du coefficient de diffusion ( $D_s$ ) à l'aide du programme de validation proposé dans ce travail, et cela en se

basant sur la méthode d'essai et d'erreur justifiée par [5] qui est établie sur la simulation d'une valeur de  $D_s$  initialisée dans le programme ce qui donne la courbe  $C/C_0$  en fonction du temps et qui est comparée au travail expérimental, et cela jusqu'à l'obtention d'une valeur très proche à la réalité.

Les valeurs du coefficient de diffusion dans le processus d'adsorption des éléments de cuivre, cadmium, zinc et DBP sur les trois mêmes adsorbants trouvés par les deux méthodes sont regroupées pour comparaison dans le tableau suivant :

### 7.4.3 Comparaison des résultats du coefficient de diffusion trouvés par les deux méthodes

Les valeurs du coefficient de diffusion de l'adsorption des éléments de cuivre, cadmium, zinc et DBP sur les trois mêmes adsorbants trouvés par les deux méthodes sont regroupées pour comparaison dans le tableau suivant :

**Tableau 7.10 : Comparaison des résultats expérimentaux et numériques trouvés par les deux méthodes numérique**

Coefficient $D_s$ ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	Cas d'adsorption du $\text{Cu}^{+2}$ présent en $\text{H}_3\text{PO}_4$ par			Cas d'adsorption du $\text{Cd}^{+2}$ présent en $\text{H}_3\text{PO}_4$ par		
	CAI	Bentonite	CNO	CAI	Bentonite	CNO
1 <sup>ère</sup> méthode	$5.72828 \cdot 10^{-09}$	$1.01168 \cdot 10^{-09}$	$3.5133 \cdot 10^{-09}$	4.42601.	$6.24528 \cdot 10^{-09}$	2.63848.1
2 <sup>ème</sup> méthode	$2.666 \cdot 10^{-8}$	$0.01166 \cdot 10^{-11}$	$6.67 \cdot 10^{-9}$	$10^{-9}$	$4.483 \cdot 10^{-06}$	$0^{-09}$
				$1.333 \cdot 10^{-9}$		$3.33 \cdot 10^{-8}$

Coefficient $D_s$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Cas d'adsorption du Zn <sup>+2</sup> présent en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par			Cas d'adsorption du DBP présent en H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> par		
	CAI	Bentonite	CNO	CAI	Bentonite	CNO
1 <sup>ère</sup> méthode	5.41775.10 <sup>-09</sup>	5.31575.10 <sup>-09</sup>	4.50193.1	2.53243.10	3.18747.1	5.17230.1
2 <sup>ème</sup> méthode	2,5 .10 <sup>-13</sup>	6,667 .10 <sup>-9</sup>	0 <sup>-09</sup>	-09	0 <sup>-09</sup>	0 <sup>-09</sup>
			2,5 .10 <sup>-7</sup>	1.5 .10 <sup>-3</sup>	1,5 .10 <sup>-9</sup>	5 .10 <sup>-8</sup>

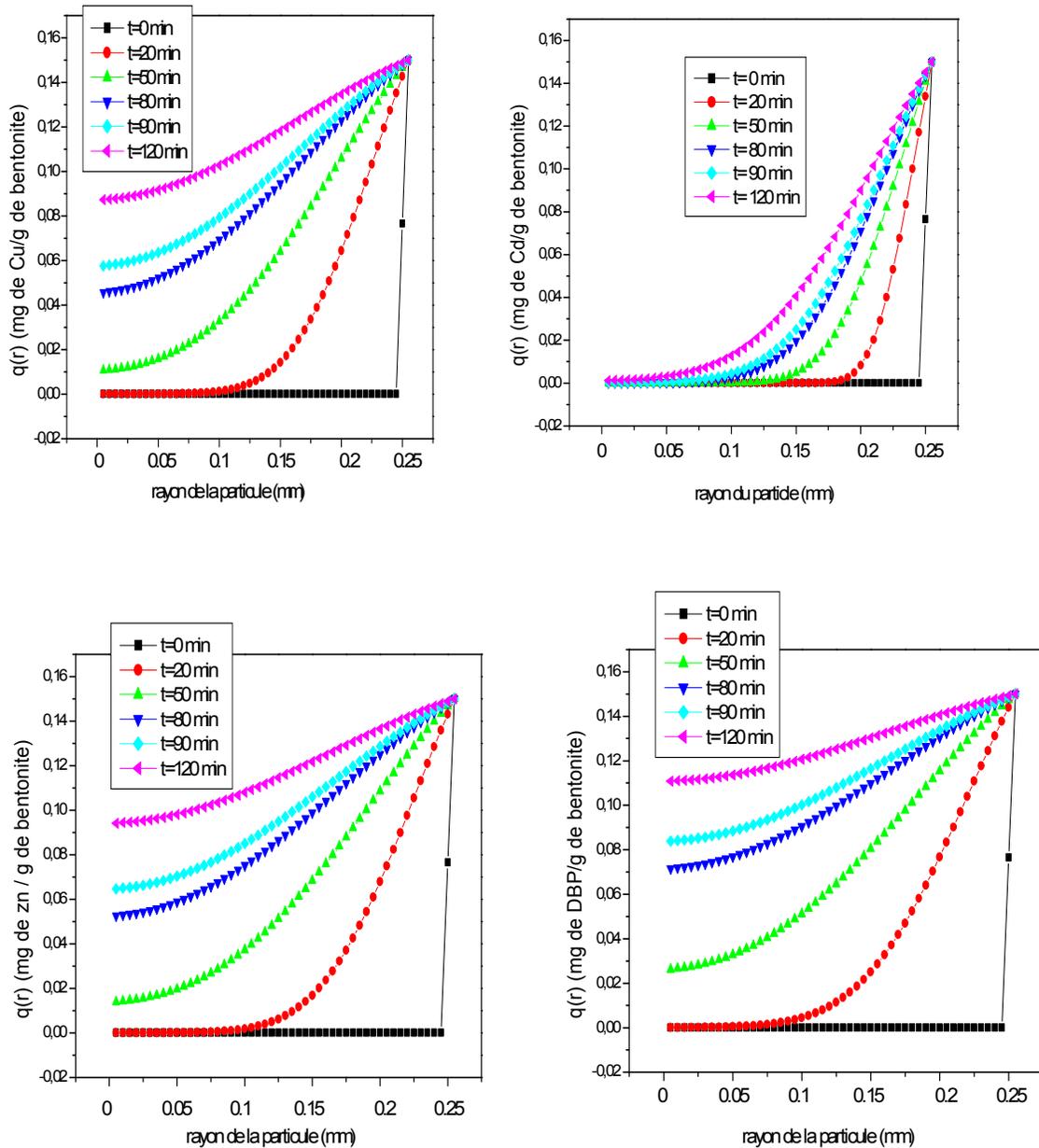
On remarque que les valeurs du coefficient de diffusion de l'adsorption des éléments de cuivre, cadmium, zinc et DBP sur les trois adsorbants : CAI, bentonite et CNO trouvés par la méthode des corrélations et la méthode des différences finies, sont presque de mêmes ordre.

Quoi que la méthode des différences finies résolues par la combinaison d'essai et erreur est beaucoup plus précise, cela est confirmé et appliquée par [5] qui affirme que les valeurs du coefficient  $D_s$  ne peuvent être obtenu que par l'ajustement de la courbe déterminée numériquement à la courbe expérimentale.

- Diffusion des adsorbats à l'intérieur des adsorbants

Le programme développé et qui résous le système d'équation (7-36 à 7- 42) permet aussi de donner les capacités d'adsorption des polluants (Cu, Cd, Zn, DBP) en fonction du rayon de la particule des adsorbants étudiés: bentonite, CAI et CNO à différents temps comme le montre les figures suivantes :

- Bentonite



**Figure (7.6-a) : Capacité d'adsorption à l'intérieur de la particule de bentonite à différents temps des éléments de : (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )**

a- CAI

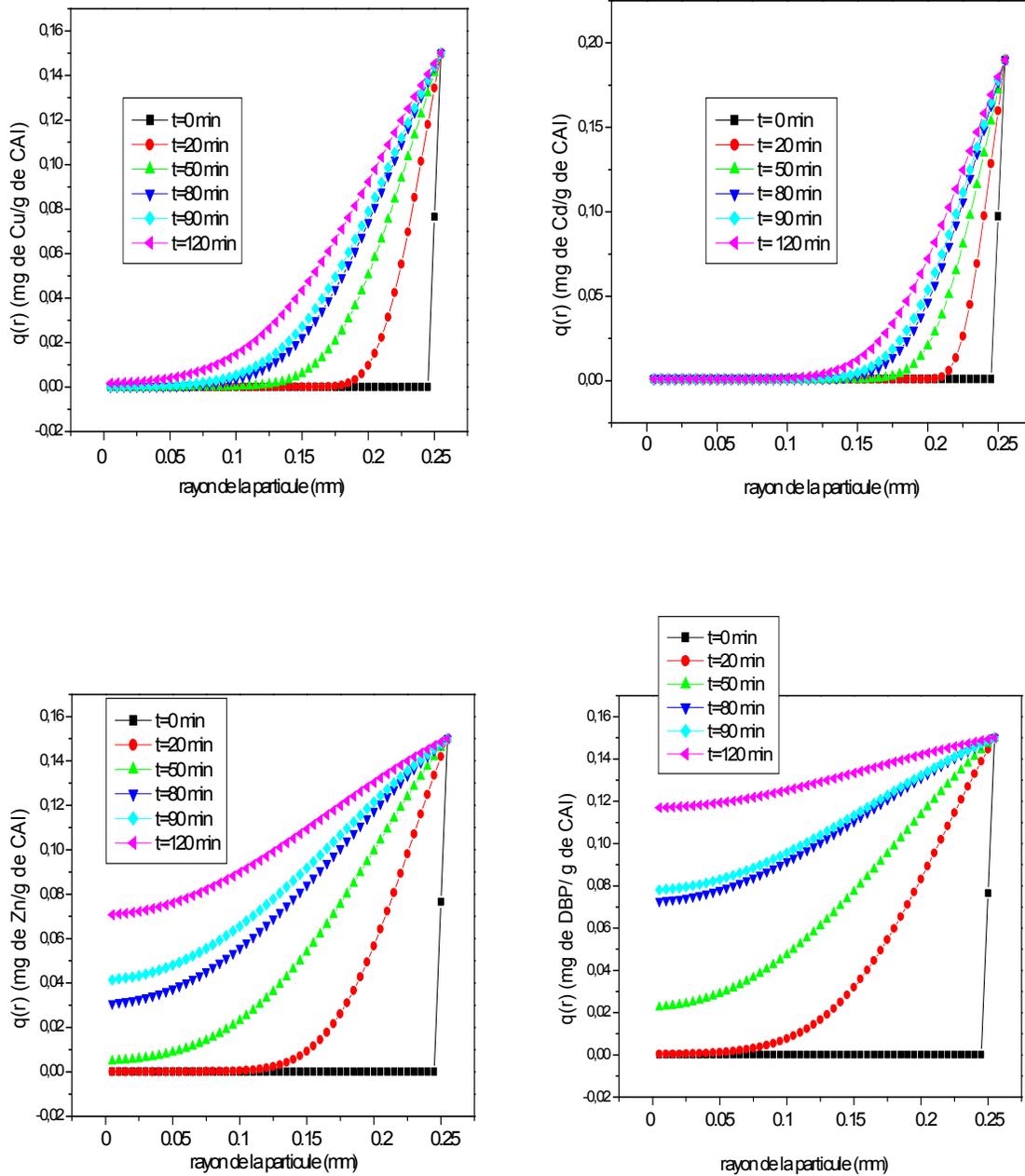
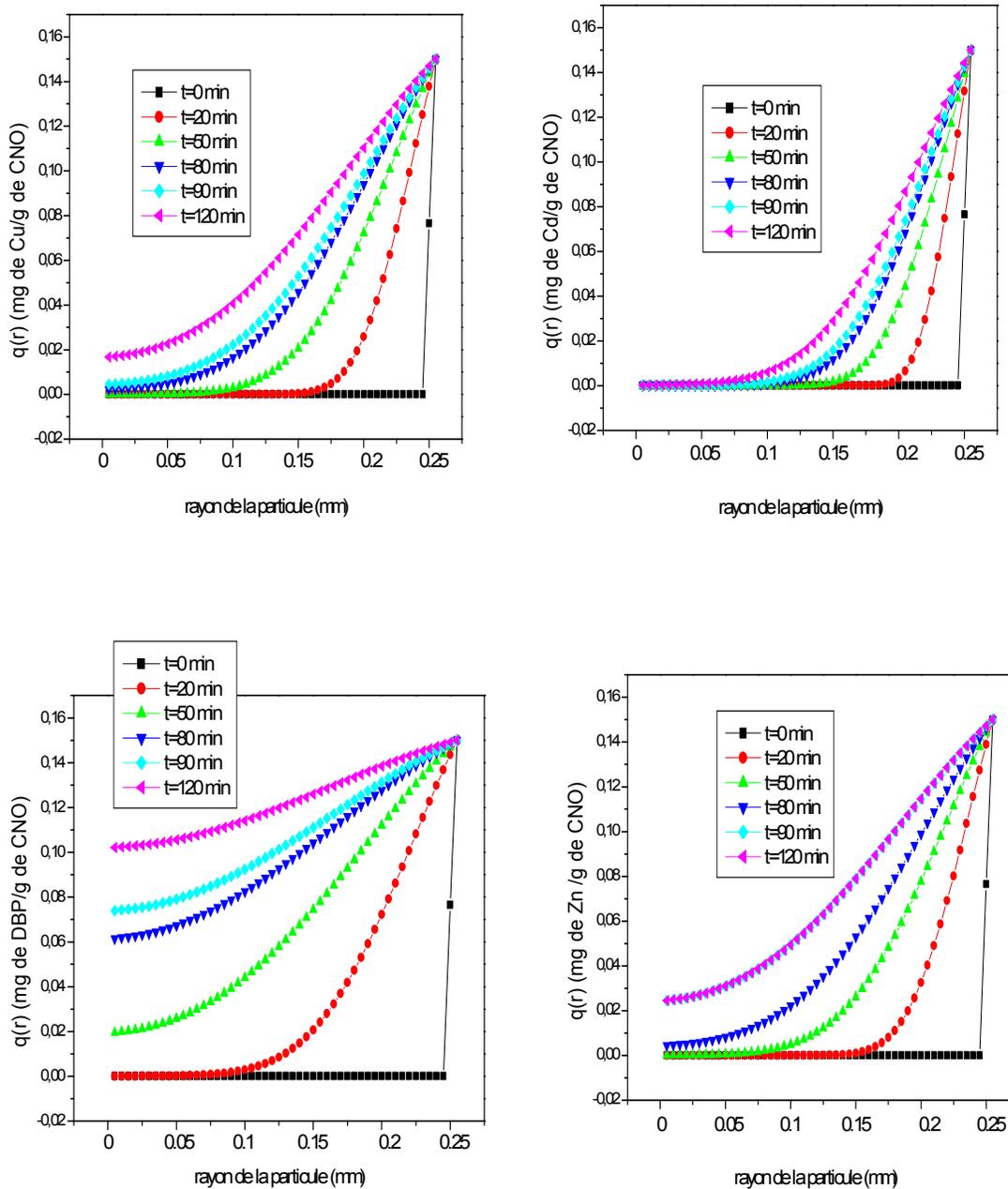


Figure (7.6-b) : Capacité d'adsorption à l'intérieur de la particule de CAI à différents temps des éléments de : (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )

**b- CNO**

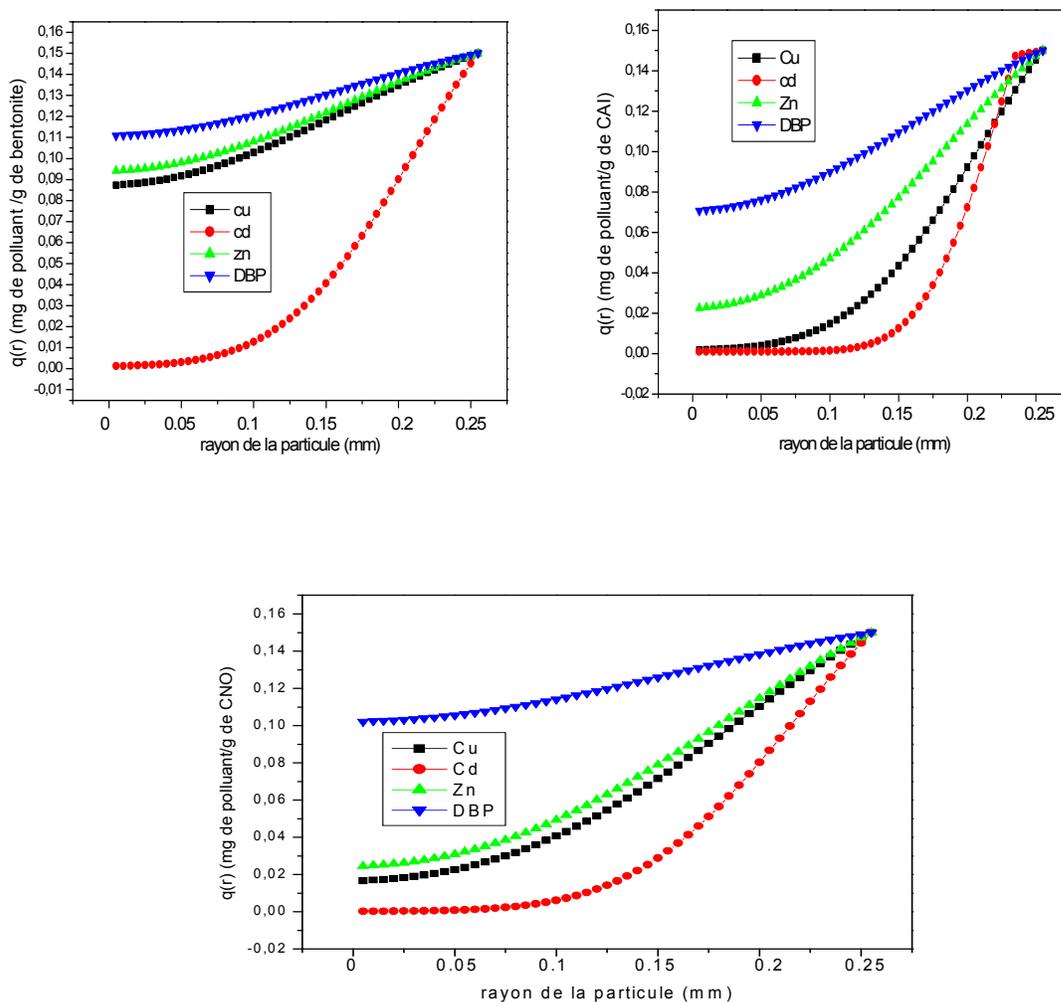


**Figure (7.6-c) : Capacité d'adsorption à l'intérieur de la particule de CNO à différents temps des éléments de : (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )**

Les figures (7-5-a, b et c) représentent les capacités d'adsorption en fonction de  $r$  à plusieurs temps.

On remarque que la capacité diminue de la surface extérieure jusqu'au centre de la particule de l'adsorbant ou elle atteint des valeurs différentes suivant la nature de l'adsorbant ou l'adsorbat. On trouve que cette capacité augmente en fonction de  $r$  et en fonction du temps, ce qui confirme les résultats expérimentaux.

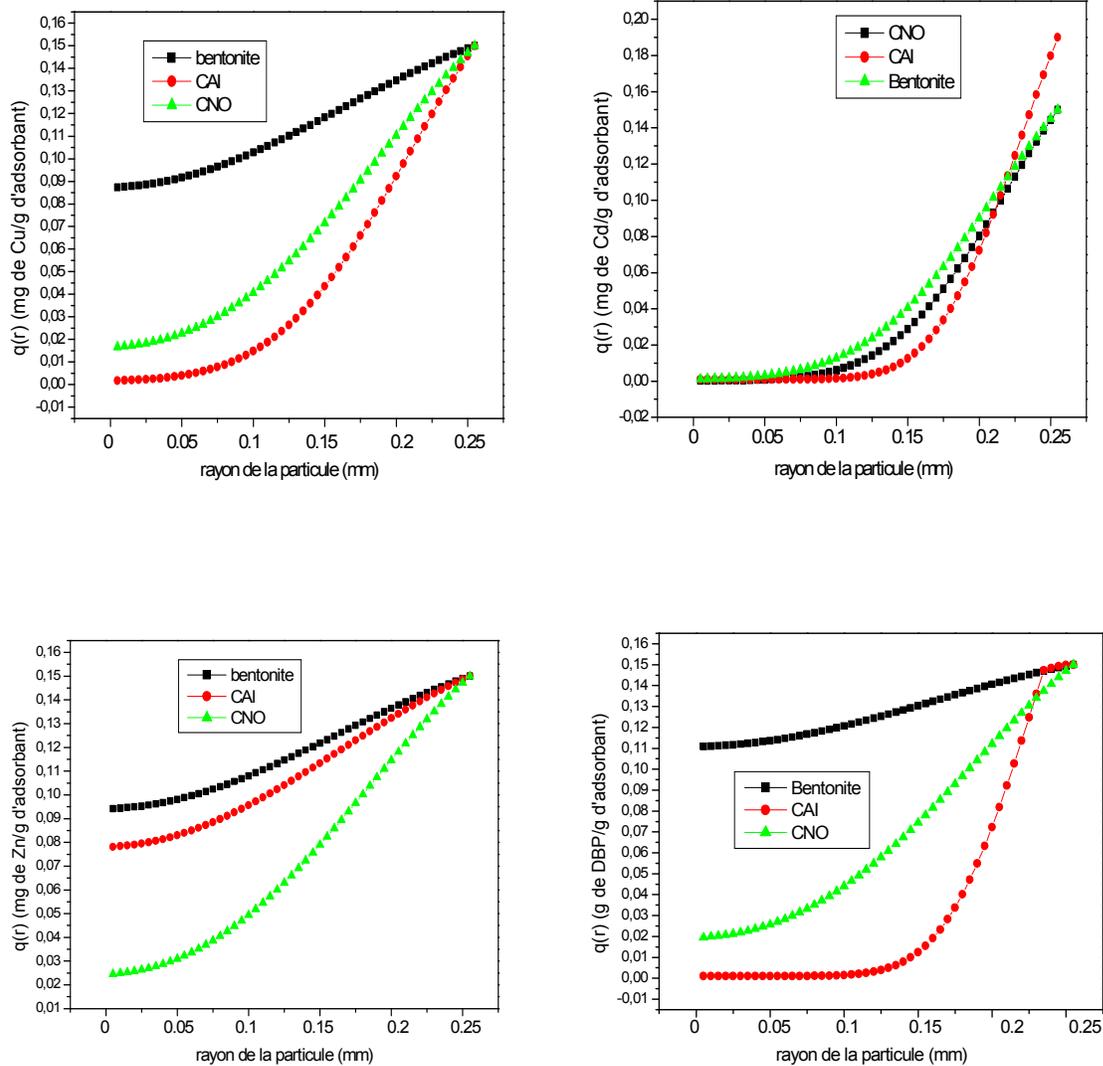
- Comparaison des différents adsorbants vis-à-vis des différents polluants



**Figure (7.7-a) : Comparaison entre les capacités d'adsorption des différents polluants à l'intérieur de la particule de : (A) Bentonite ; (B) CAI, (C) CNO ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )**

La figure (7-6-a) montre que la capacité du même adsorbant par rapport aux différents polluants n'est pas identique. Pour tous les adsorbants la diffusion du DBP est plus grande que celle du zinc, du cuivre et du cadmium, ce qui confirme les résultats expérimentaux et s'explique par le fait que la concentration de ces éléments décroît respectivement.

- Comparaison entre adsorbants



**Figure (7.7-b) : Comparaison entre les capacités d'adsorption à l'intérieur de la particule de la bentonite, CAI, CNO des éléments (A) Cuivre ; (B) Cadmium, (C) Zinc, (D) DBP, ( $C_0=6, 3, 10$  et  $50$  mg/l respectivement,  $r=0,5$  g/l,  $pH=1,28$ )**

En comparant la capacité d'adsorption pour un même polluant, la bentonite donne de meilleurs résultats et cela pour les différents polluants, confirmant toujours les résultats expérimentaux. Pour les deux autres adsorbants, le CAI et CNO les résultats sont différents. Le CAI est le meilleur pour la rétention de zinc par contre le CNO est le meilleur pour la rétention de cuivre, cadmium et DBP, ceci peut être expliqué par l'affinité de la bentonite vis-à-vis des cations métalliques, par rapport aux deux autres adsorbants.

## 7.5 Etude thermique

Le logiciel (convection Adsorption - désorption) utilise des solutions analytiques (condition aux limites de convection) afin de déterminer la diffusivité et le nombre de Biot dans un processus de diffusion d'une solution avec des données expérimentales connues, pour les géométries suivantes: infinie dalle, infinie cylindre, cylindre, sphère, fini et parallélépipède.

### 7.5.1 Le logiciel

Le logiciel (convective Adsorption- Désorption 2.5) [109] permet de calculer la diffusivité d'une solution sur un adsorbant de n'importe quelle géométrie, ainsi que le nombre de Biot, en faisant entrer simplement les données expérimentales des capacités d'adsorption en fonction du temps, et le rayon de l'adsorbant. Il permet aussi de schématiser ces données en faisant une approximation adéquate. Les schémas suivants permettent de mieux expliquer le principe de base de ce logiciel :

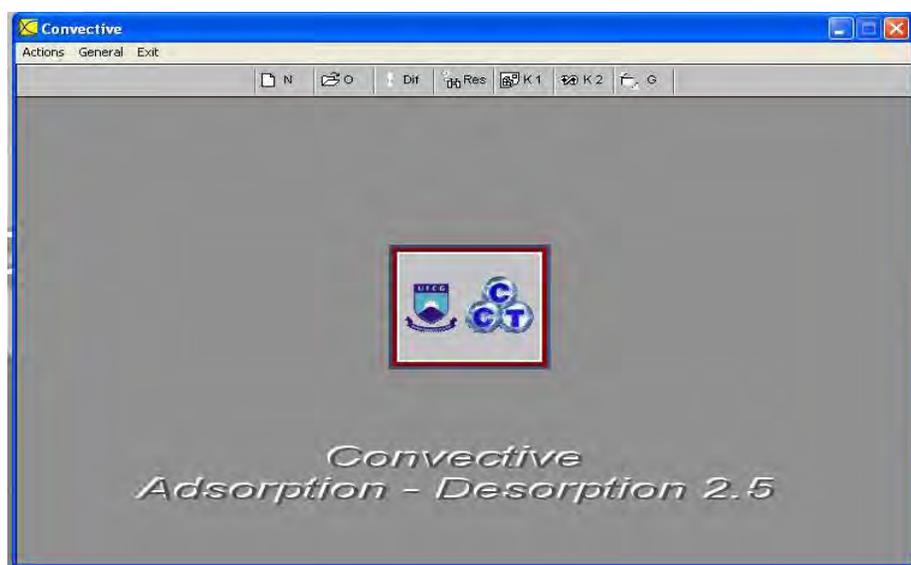


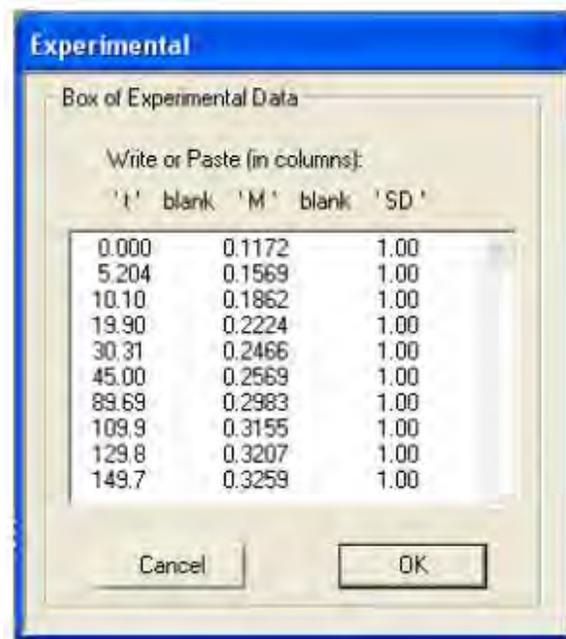
Figure (7.8.a) Schéma présentatif du logiciel



**Figure (7.8.b) Barre de menu du logiciel**



Il informe un nouvel ensemble de données expérimentales (en colonnes):



La dernière colonne est l'écart type de l'humidité expérimentale contenu. Si ces valeurs sont inconnues, on peut les informer de la valeur 1,0.



Il ouvre un ensemble de données expérimentales.



Il détermine la capacité de diffusion et le nombre de Biot à travers l'optimisation, minimisant la fonction objective  $\chi^2$ . Il présente les indicateurs statistiques suivants de l'ajustement: coefficient de détermination et de  $\chi^2$ .



Il montre les résultats du processus d'optimisation.



Il montre le tableau (T, M), qui est calculée en utilisant les valeurs déterminées pour, le nombre de Biot et du coefficient de diffusion dans la solution analytique. Les temps t sont les mêmes de l'ensemble de données expérimentales.



Il montre le tableau (T, M), qui est calculée en utilisant les valeurs déterminées pour le nombre de Biot et du coefficient de diffusion dans la solution analytique. Le tableau présente 101 points.



Il présente le diagramme M par rapport à t pour la solution obtenue d'analyse et de l'ensemble de données expérimentales.

### 7.5.1a Fonction objective pour le processus d'optimisation

La fonction objective est :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{Np} [M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{ana}}(Bi, a)]^2 \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (7.51)$$

Où

$M_i^{\text{exp}}$  Est la teneur en solution expérimentale;  $M_i^{\text{ana}}(Bi, D)$  est la teneur analytique en humidité;  $\sigma_i$  est l'écart type de l'humidité expérimentale contenu; Bi est le nombre de Biot; a est la diffusivité et Np est le nombre de points expérimentaux. Le logiciel de plus de 450 tests différents nombres de Biot dans l'intervalle compris entre 0 et 201. Pour chaque valeur de Biot, un optimum "a" est déterminée. Puis, le couple (Bi; D) correspondant aux 2 minimum sera choisi.

### 7.5.1b Solutions analytiques

Les solutions analytiques sont disponibles pour le cas d'une sphère

➤ **Le cas d'une sphère :**

$$M(t) = M_{eq} - (M_{eq} - M_i) \sum_{i=1}^{16} B_n \exp(-\mu_{cn}^2 \frac{a}{R_g^2} t) \quad (7.52)$$

Où:

M (t) est le taux d'humidité dans l'instant t;

M<sub>eq</sub> la teneur en humidité des t → ∞

M<sub>i</sub> est la teneur en eau pour t = 0;

R est le rayon;

a est la diffusivité;

t est le temps;

$$B_n = \frac{6B_i^2}{\mu_{cn}^2 (\mu_{cn}^2 + B_i^2 - Bi)} \quad (7.53)$$

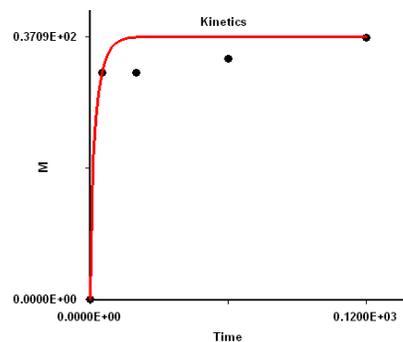
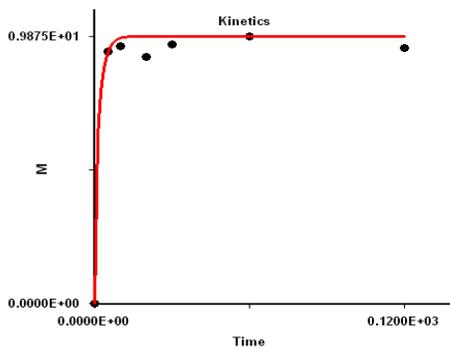
$$B_i = \frac{h.R_g}{K} \quad (7.54)$$

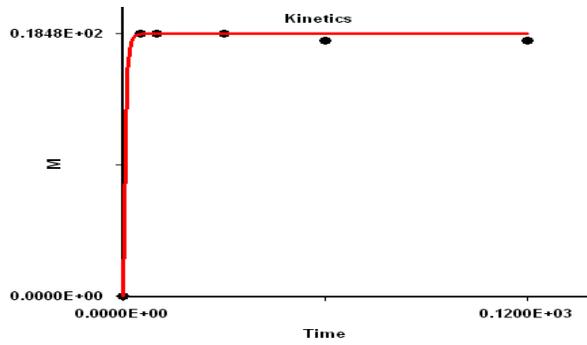
h : est le coefficient de transfert de chaleur par convection [w/m<sup>2</sup>. °C];

$\mu_c = -\frac{\mu_c}{B_i - 1}$  Est l'équation caractéristique de la sphère.

### 7.5.1c Application

#### a) DBP





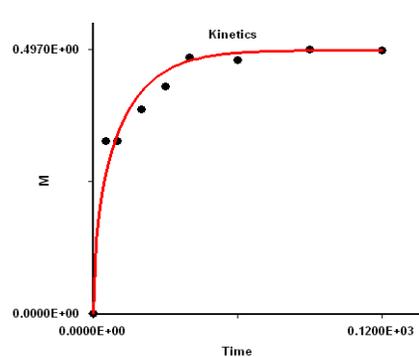
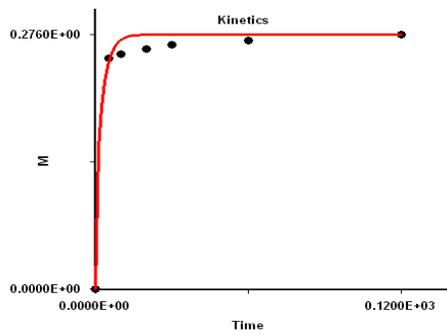
**Figure (7.9-a ) Cinétique du DBP présentée par le logiciel (convective Adsorption - désorption) sur (a) CAI, (b) Bentonite (C) CNO**

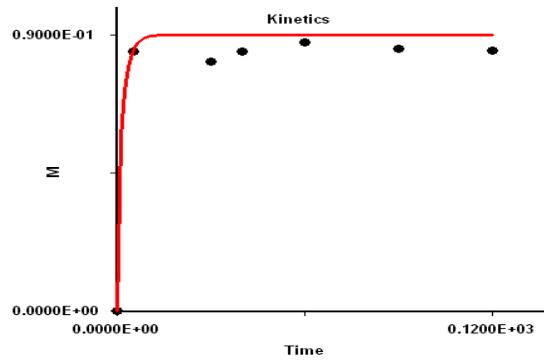
( $C_0=50$  mg/l,  $V=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

**Tableau 7.11.a : Résultats du logiciel de l'adsorption du DBP**

	<b>h</b> [ w/m <sup>2</sup> C]	<b>a</b> [m <sup>2</sup> / min]	<b>Bi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><math>\chi^2</math></b>
<b>CAI</b>	<b>0.4712</b>	<b><math>1.1722 \cdot 10^{-04}</math></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.99439</b>	<b>0.9360</b>
<b>Bentonite</b>	<b>0.300</b>	<b><math>7.465 \cdot 10^{-05}</math></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.981</b>	<b>34.801</b>
<b>CNO</b>	<b>1.243</b>	<b><math>3.092 \cdot 10^{-04}</math></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9989</b>	<b>0.4813</b>

**b) Cuivre**





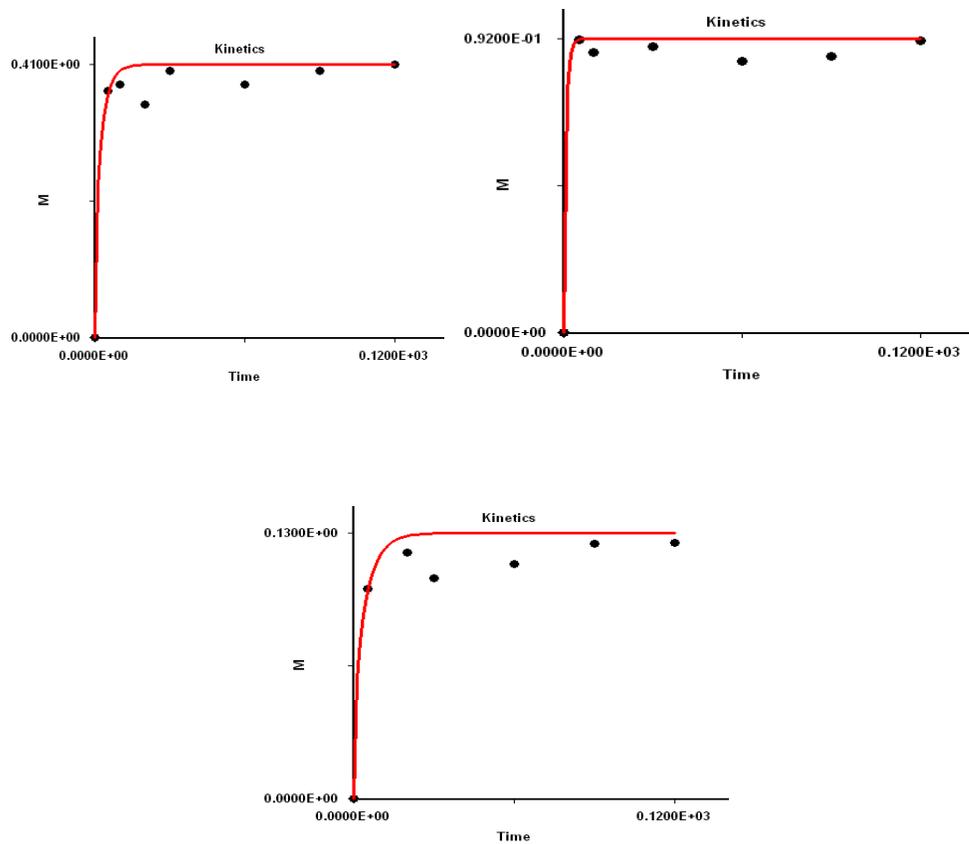
**Figure (7.9-b ) Cinétique du cuivre présentée par le logiciel convective Adsorption - désorption ) sur (a) CAI, (b) Bentonite (C) CNO**

( $C_0=10$  mg/l,  $V=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

**Tableau 7.11.b : Résultats du logiciel de l'adsorption du cuivre**

	<b>h</b> [ w/m <sup>2</sup> C ]	<b>a</b> [m <sup>2</sup> / min]	<b>Bi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><math>\chi^2</math></b>
<b>CAI</b>	<b>0.3440</b>	<b><math>8.5581 \cdot 10^{-05}</math></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9940</b>	<b><math>6.673 \cdot 10^{-04}</math></b>
<b>Bentonite</b>	<b><math>7.036910^{-2}</math></b>	<b><math>1.7504 \cdot 10^{-05}</math></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9688</b>	<b><math>6.8937 \cdot 10^{-03}</math></b>
<b>CNO</b>	<b>0.47636</b>	<b><math>1.1849 \cdot 10^{-04}</math></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.99327</b>	<b><math>1.5829 \cdot 10^{-04}</math></b>

**c) Cadmium**



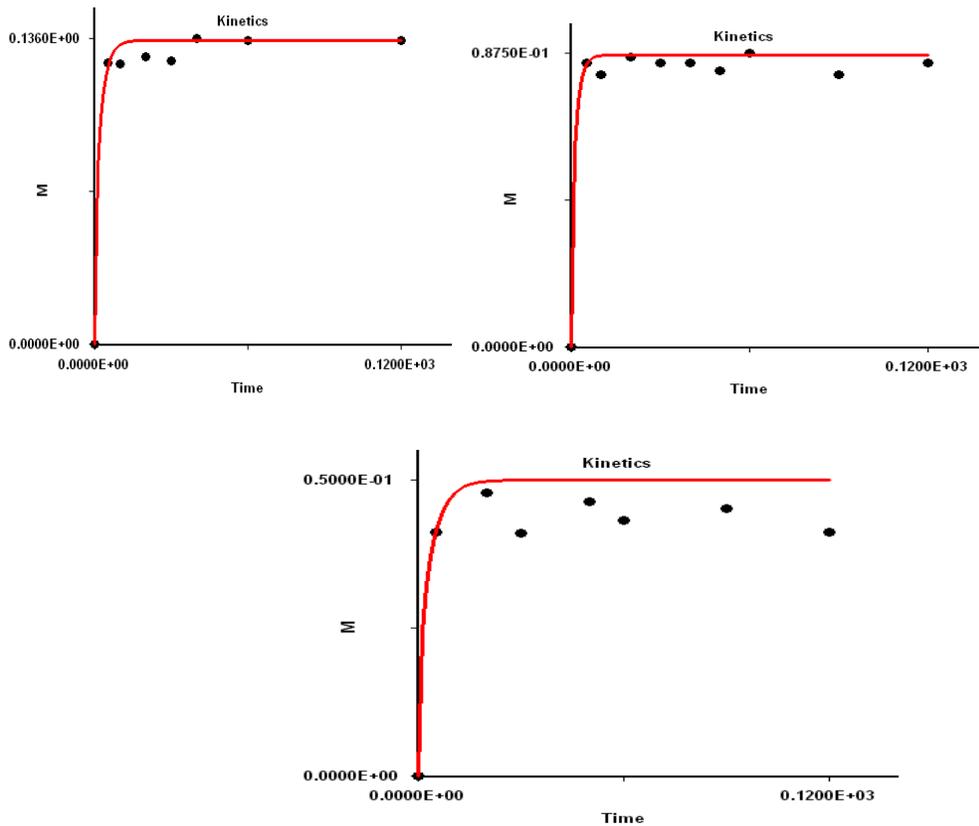
**Figure (7.9-c) Cinétique du cadmium présentée par le logiciel convective Adsorption - désorption ) sur (a) CAI, (b) Bentonite (C) CNO**

( $C_0=10$  mg/l,  $V=500$  tr/m,  $r_{sl}=1$  g/l,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=1.28$ ,  $d=0.5$  mm)

**Tableau 7.11.c : Résultats du logiciel de l'adsorption du cadmium**

	<b>h</b> [ w/m <sup>2</sup> C]	<b>a</b> [m <sup>2</sup> / min]	<b>Bi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>
<b>CAI</b>	<b>0.3351</b>	<b>8.3362.10<sup>-05</sup></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9773</b>	<b>5.1599 .10<sup>-03</sup></b>
<b>Bentonite</b>	<b>1.0815</b>	<b>2.690 .10<sup>-04</sup></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.994279</b>	<b>1.0352 .10<sup>-04</sup></b>
<b>CNO</b>	<b>0.2056</b>	<b>5.1168.10<sup>-05</sup></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9732</b>	<b>8.2720.10<sup>-04</sup></b>

**d) Zinc**



**Figure (7.9-d ) Cinétique du zinc présentée par le logiciel (convective Adsorption - désorption ) sur (a) CAI, (b) Bentonite (C) CNO**

(C<sub>0</sub>=10 mg/l, V=500 tr/m, r<sub>sl</sub>=1 g/l, T=23°C, pH=1.28, d=0.5 mm)

**Tableau 7.11.d : Résultats du logiciel de l'adsorption du zinc**

	<b>h</b> [ w/m <sup>2</sup> C]	<b>a</b> [m <sup>2</sup> / min]	<b>Bi</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>χ<sup>2</sup></b>
<b>CAI</b>	<b>0.3824</b>	<b>9.5126.10<sup>-05</sup></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9898</b>	<b>2.2247 .10<sup>-04</sup></b>
<b>Bentonite</b>	<b>0.5825</b>	<b>1.4490.10<sup>-04</sup></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.9926</b>	<b>1.0667 .10<sup>-04</sup></b>
<b>CNO</b>	<b>0.25239</b>	<b>6.2784.10<sup>-04</sup></b>	<b>0.00201</b>	<b>0.96323</b>	<b>2.4643.10<sup>-04</sup></b>

### 7.5.2 Le transfert de chaleur dans les adsorbants

Le transfert de chaleur dans les solides (dans notre cas les adsorbants) est défini comme étant le déplacement de la chaleur d'une région à une autre, suite à une différence de température par conduction lors de manipulation sous une température élevée. Cette conduction se fera soit en régime stationnaire ou variable qui est le plus important a étudié [110].

On peut classer les corps du point de vu comportement en deux catégories [110]:

❖ Les corps à résistance interne négligeable :

{ La conductivité thermique  $K \longrightarrow \infty$   
L'épaisseur (e)  $\longrightarrow 0$ .

❖ Les corps à résistance interne non négligeable

Dans le cas d'étude de transfert thermiques dans les adsorbants on ais dans le premier cas puisque l'épaisseur des supports est très petite, dans ce cas le nombre de Biot est

négligeable [110]:  $B_i = \frac{h.R_g}{K} \leq 0.1$ .

h : coefficient de transfert de chaleur [w/m<sup>2</sup>. °C]

K : conductivité thermique du matériau solide [W /m °C]

En réalité il n'existe pas des corps qui possède une conductivité thermique infinie, seulement il existe certain problèmes qui peuvent être résolus avec une précision acceptable en supposant que

la résistance interne est négligeable c-à-d la température à l'intérieur du système est uniforme et ne dépend que du temps [110].

L'équation générale du bilan d'énergie en régime transitoire dans une sphère finie s'écrit :

$$\text{Entrée -dissipation de chaleur + génération} = \text{Accumulation} \quad (7.55)$$

Hypothèses :

- On suppose que la capacité calorifique, la masse volumique, la conductivité thermique sont constantes.
- Le problème est unidimensionnel.
- Il n'y a pas de génération de chaleur dans l'élément de volume.

❖ S'il n'y a pas de flux à l'entrée de l'adsorbant.

$$0 - h A (T(t) - T_{\infty}) + 0 = \rho C_p V \quad (7.56)$$

Par intégration :

$$\ln(T(t) - T_{\infty}) = \frac{hA}{\rho C_p V} t + C1 \quad (7.57)$$

Pour définir la constante C1 on fait appel à la condition initiale:

$$\text{A } t=0 \quad T=T_0$$

$T_0$  : Température initiale de l'adsorbant [K]

$T_{\infty}$  : Température de la solution [K]

$$\frac{T(t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = e^{\frac{-hA}{\rho C_p V} t} \quad (7.58)$$

On pose :

$$\theta = \frac{T(t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}}, \quad \alpha = \frac{hA}{\rho C_p V}; \quad \tau = \quad (7.59)$$

Donc l'équation (7.58) devient :

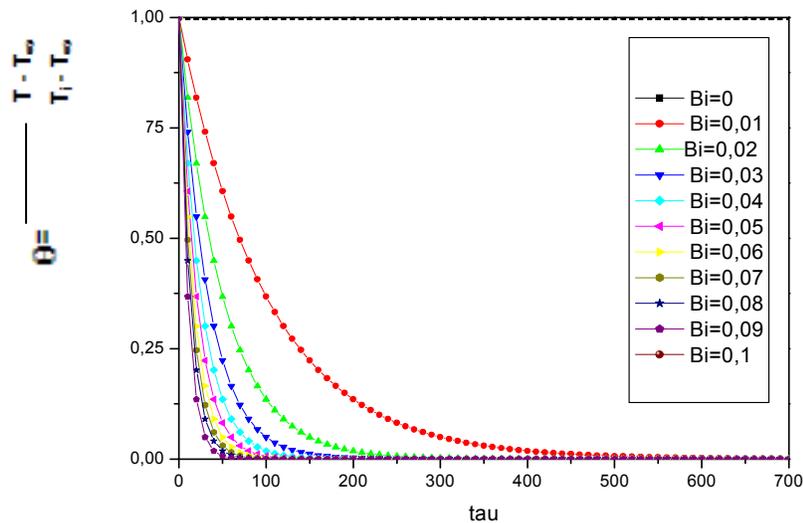
$$\theta = e^{-\tau} \quad (7.60)$$

Avec :

$\alpha$ : diffusivité thermique ( $m^2/s$ ) ;  $\tau$  : nombre adimensionnel, appelé le nombre de Fourier ;  $\theta$  : Température adimensionnelle.

Sans entamer les solutions générales, on discutera seulement le cas de la géométrie mince: dans le cas où la densité du flux de chaleur à l'intérieur de l'adsorbant (conduction) peut être plus grande que la densité du flux de chaleur par convection sortant du support, on peut négliger le gradient de température à l'intérieur du système. Dans ce cas on parle d'échauffement ou de refroidissement Newtonien.

La présentation graphique de l'équation (7.60) sera présentée comme suit :



**Figure (7.10): Diffusion de chaleur dans un adsorbant ( $Bi \leq 0.1$ )**

Sur la figure (7.10) on représente la distribution de température en fonction du temps dans un adsorbant à différents nombres de Biot ( $Bi \leq 0.1$ ), ce résultat est valable pour toutes les géométries. Dans ce cas le système reçoit par convection la puissance : ( $hS \Delta T$ ) change en fonction du temps et non pas la position ce qui implique que quelque soit la géométrie du

Le système la distribution de la température est toujours la même en fonction du temps. D'autre part on trouve que la température diminue avec l'augmentation du nombre de Biot et du temps.

## 7.6 Estimation

### 7.6.1 Taux de distribution

Le taux de distribution est la valeur limite du rapport de la quantité maximale de soluté que peut adsorber le solide à la quantité maximale qui peut être présente dans la phase fluide à l'intérieure du contacteur. Il est donné par [68]

$$T_d = \frac{m_0^* \cdot m}{C_0 \cdot V' \cdot \epsilon'} \quad (7.61)$$

Où  $T_d$  : Taux de distribution

$M$  : La masse de solide [g].

$V'$  : Le volume du contacteur [ $m^3$ ].

$\epsilon'$  : Le degré de vide externe de la couche.

$C_0$  : Concentration initiale du soluté dans le volume de la solution [ $g/m^3$ ].

$m_0^*$  : Masse du soluté par masse d'adsorbant frais [mg/g].

### 7.6.2 Facteur de séparation

Les isothermes d'adsorption sont très souvent exprimées en termes de concentrations adimensionnelles ou réduites définies par rapport à des concentrations de référence  $C_0$  dans la phase fluide et  $m_0^*$  sur le solide

La concentration en soluté dans la phase fluide est définie par [68]

$$X = \frac{C}{C_0} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (7.62)$$

Et la concentration en soluté adsorbé par :

$$Y = \frac{m}{m_0^*} \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (7.63)$$

A partir de ces concentrations adimensionnelles on définit le facteur de séparation par :

$$R_s = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} \quad (7.64)$$

X et Y étant des concentrations à l'équilibre.

- Dans des conditions donnée, les concentrations réduites X et Y à l'équilibre sont donc liées par la relation :

$$Y = \frac{X}{R_s + (1-R_s)X} \quad (7.65)$$

Ou encore

$$X = \frac{R_s \cdot Y}{1 + (R_s - 1)Y} \quad (7.66)$$

Si l'on porte Y en fonction de X, on obtient différents types de courbes suivant les valeurs de R'. On constate alors que :

Si :  $R' < 1$  : l'équilibre est favorable.

$R' > 1$  : l'équilibre est défavorable.

$R' = 1$  : on retrouve la loi d'Henry.

Si l'isotherme suit la loi de Langmuir, alors :

$$\frac{m}{m_\infty} = \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (7.67)$$

$$\frac{m_0^*}{m_\infty} = \frac{K_L \cdot C_0}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (7.68)$$

En combinant ces deux équations, on obtient :

$$\frac{m}{m_0^*} = \frac{(1 + K_L \cdot C_0)X}{1 + K_L \cdot C_0 X} \quad (7.69)$$

Ou encore

$$Y = \frac{(1 + K_L \cdot C_0)X}{1 + K_L \cdot C_0 X} = \frac{X}{\frac{1}{(1 + K_L C_0)} + [1 - \frac{1}{(1 + K_L C_0)}]X} \quad (7.70)$$

Par identification

$$R_s = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (7.71)$$

### 7.6.3 Courbe d'équilibre

L'adsorption mono étage est analogue à une extraction liquide-liquide discontinue, l'adsorbant correspond au solvant utilisé dans cette opération. Puisque la quantité de soluté est faible par rapport à la quantité de solution à traiter, et puisque le soluté à récupérer s'adsorbe plus fortement que les autres constituants de la solution, on négligera l'adsorption de ces derniers et on admettra que le volume de solution ne varie pas [68]

#### ➤ Bilan de matière

Soit :  $W$  : la masse d'adsorbant frais [g]

$V$  : le volume de liquide à traiter [m<sup>3</sup>]

On peut écrire :

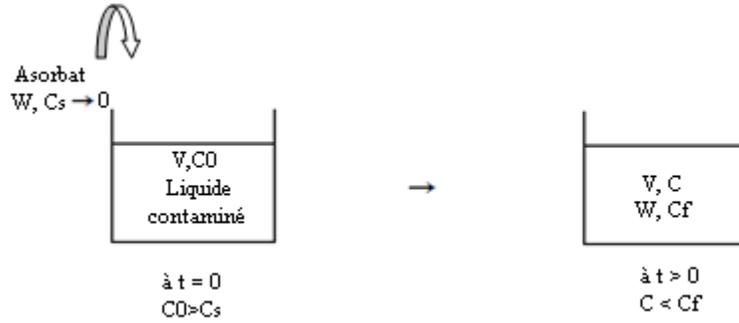
$$V = v' \cdot \varepsilon \quad (7.72)$$

$$W = v' \cdot \rho_p (1 - \varepsilon) \quad (7.73)$$

Si  $m_0$  et  $C_0$  sont les concentrations initiales en soluté respectivement sur l'adsorbant et dans la solution,  $m$  et  $C$  ces même concentrations au temps  $t$ , Le bilan de matière globale sur le réacteur batch nous donne :

$$W \cdot m_0 + v \cdot \varepsilon \cdot C_0 = W \cdot m + v \cdot \varepsilon \cdot C \quad (7.74)$$

Ou encore :  $W \cdot C_s + V \cdot C_0 = W \cdot C_f + V \cdot C \quad (7.75)$



**Figure (7.11) : Transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide**

Avec :

**W** : Le volume d'adsorbant frais [l]

**V** : Le volume du liquide à traiter [l]

**C<sub>S</sub>, C<sub>f</sub>** : Les concentrations initiale et finale du soluté dans l'adsorbant respectivement [g/l]

**C<sub>0</sub>, C** : Les concentrations initiale et finale du soluté dans la solution respectivement [g/l]

Soit encore :

$$W.m_0^*.Y_0 + v.\varepsilon.C_0 = W.m_0^*.Y + v.\varepsilon.C_0.X \quad (7.76)$$

D'où, en tenant compte de l'expression du taux de distribution,

$$T_d = \frac{(1-\varepsilon)\rho_p.m_0^*}{\varepsilon.C_0} = \frac{v(1-\varepsilon)\rho_p.m_0^*}{v.\varepsilon.C_0} = \frac{W.m_0^*}{V.C_0} \quad (7.77)$$

On obtient :

$$T.Y_0 + 1 = T_d.Y.X \quad (7.78)$$

Sous forme différentielle :

$$T_d.dY = -dX \quad (7.79)$$

Au bout d'un temps infini, les deux phases sont en équilibre et leurs concentrations peuvent être déterminées par le système :

Droite opératoire :

$$Y = Y_0 + \frac{1}{T_d}(1 - X) \quad (7.80)$$

Courbe d'équilibre:

$$Y = \frac{X}{R_s + (1 - R_s)X} \quad (7.81)$$

Ce système peut se résoudre graphiquement, le point (Y, X) étant l'intersection de la droite opératoire et la courbe d'équilibre. En général, on considère l'opération terminée lorsque  $Y = 0.99 Y^*$

#### 7.6.4 Temps de contact entre les deux phases

La vitesse d'adsorption peut s'écrire :

$$\frac{dY}{dt} = K[X(1 - Y) - R_s Y(1 - X)] \quad (7.82)$$

Posons :  $\tau = k.t$

$$\frac{dY}{d\tau} = X(1 - Y) - R_s Y(1 - X) \quad (7.83)$$

Pour que la concentration du soluté sur l'adsorbant passe de  $Y_0$  à  $Y$ , il faudra un temps de contact réduit  $\tau$  égal à [100]

$$\tau = \int_{Y_0}^Y \frac{dY}{X(1 - Y) - R_s Y(1 - X)} \quad (7.84)$$

X et Y étant liés par l'équation :

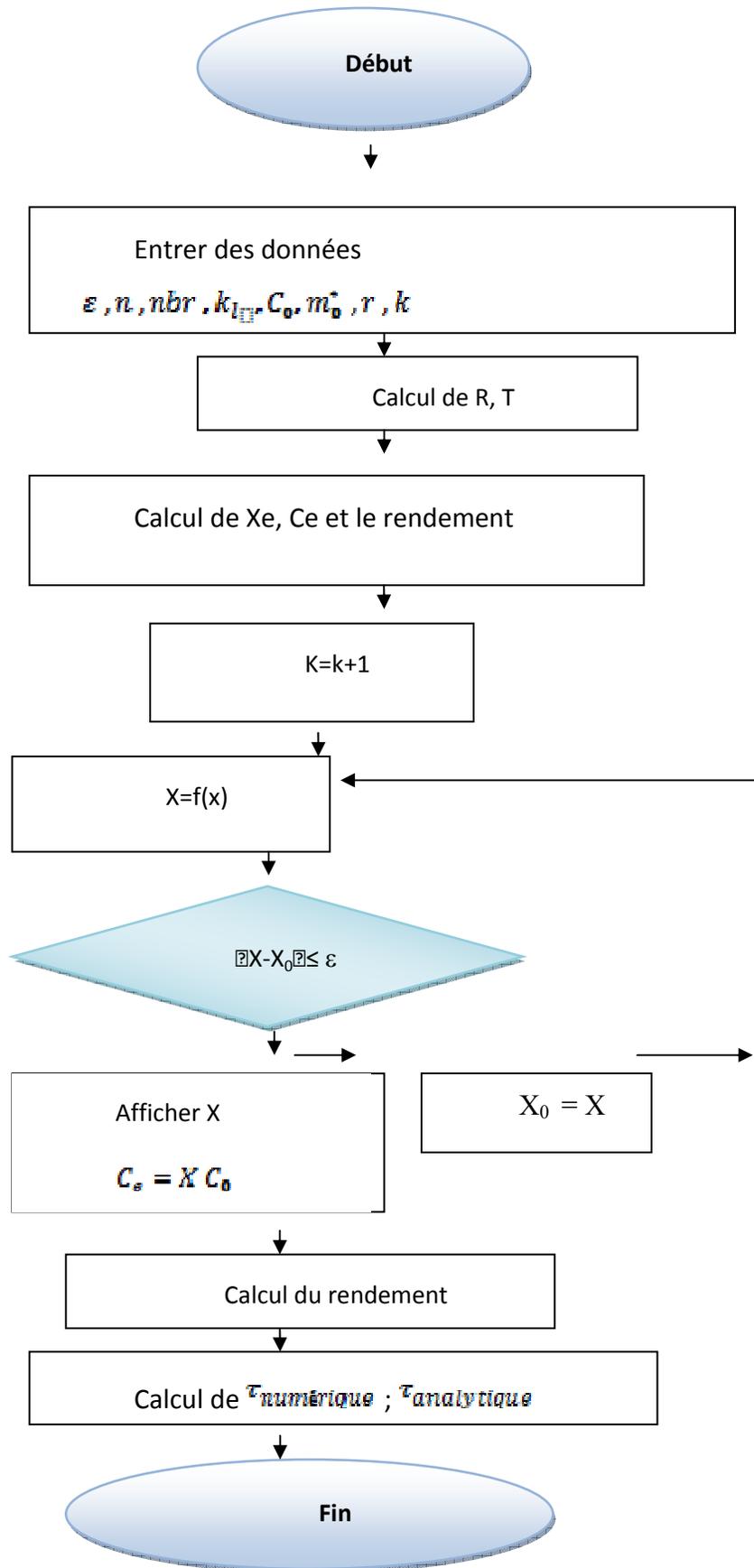
$$X = 1 + T_d(Y_0 - Y) \quad (7.85)$$

L'intégration donne :

$$\tau = \frac{1}{a} \ln \frac{(2qX + p - a)(2q + p + a)}{(2qX + p + a)(2q + p - a)} \quad (7.86)$$

- Le calcul du temps de contact est mis en annexe 7.

#### 7.6.5 Organigramme



### 7.6.6 Résultats de l'estimation

Tableau 7.12 : Résultats obtenu à partir des données expérimentaux

par amètre  Système	R (facteur de sépara tion)	T (taux de distrib ution)	C <sub>e</sub> Cal (g/l )	T <sub>analy</sub>	T <sub>num</sub>	C <sub>e</sub> Exp (g/ l)
<b>CA I</b>	9.975013 .10 <sup>-1</sup>	90.8633	24.29563. 10 <sup>-3</sup>	2.608774. 10 <sup>-2</sup>	2.629642. 10 <sup>-2</sup>	21,34313. 10 <sup>-3</sup>
<b>BE NTON ITE</b>	9.968023 .10 <sup>-1</sup>	88.3354	35.79385. 10 <sup>-3</sup>	2.690076. 10 <sup>-2</sup>	2.707528. 10 <sup>-2</sup>	34,02969. 10 <sup>-3</sup>
<b>CN O</b>	9.997321 .10 <sup>-1</sup>	18.0423	26.25101. 10 <sup>-3</sup>	1.585092. 10 <sup>-1</sup>	1.577878. 10 <sup>-1</sup>	28,8058.1 0 <sup>-3</sup>

### 7.6.7 Discussion

Dans cette partie une comparaison est présentée entre les résultats expérimentaux et numériques, cela en faisant des bilans de matières sur le réacteur batch et en développant un programme Fortran qui calcule la concentration finale, le temps de contact, et le rendement de l'opération. En premier lieu la précision de ce code de calcul est vérifiée en comparant les résultats obtenus avec ceux rapportés dans la littérature [68], en se mettant dans les mêmes conditions. L'application du programme sur l'adsorption du cuivre, cadmium, zinc et DBP sur les trois adsorbants, utilisant les données obtenues expérimentalement dans cette étude a montré que :

- Le model n'a donné des résultats acceptables que dans le cas du DBP sur les trois adsorbants. Et cela par rapport à la concentration finale et le temps de contact.
- Donc on peut conclure que l'application de ce model ne peut pas être généralisée pour tous les systèmes.

## **7.7 Conclusion**

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de réaliser des simulations numériques concernant le phénomène d'adsorption pour la purification de l'acide phosphorique en calculant les coefficients de transfert de matière, le coefficient de diffusion par différentes méthodes, ainsi que la simulation des temps d'équilibre pour les différentes expériences. Ceci démontre une fois de plus l'utilité et l'importance d'un travail de modélisation.

## Conclusion générale

A travers cette étude, la complexité ainsi que l'importance du problème de l'élimination de polluants d'un composé assez sensible comme l'acide phosphorique, a pu être constatée. En effet certains composés organiques et métaux lourds, présents dans cet acide ne peuvent pas être traités par les stations d'épuration conventionnelles de par l'exclusion de tout traitement par voie biologique d'où la nécessité d'envisager d'autres méthodes.

Pour récapituler, le présent travail s'est intéressé à l'étude de purification par adsorption sur charbon actif, bentonite, et charbon issu des noyaux d'olive, de l'acide phosphorique qui contient en général plusieurs métaux lourds (cuivre, cadmium, zinc ...etc.) et un composé organique qui est le dibutylphtalate (DBP).

Une caractérisation des trois adsorbants a été réalisée afin de pouvoir analyser leurs différentes propriétés. Les techniques utilisées sont la microscopie électronique à balayage (MEB) , analyse infra rouge, analyse élémentaires; BET, ainsi que l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'étude expérimentale de la rétention indépendante du di-n-butylphtalate (DBP) et des métaux lourds (Cu, Cd, Zn) présents dans l'acide phosphorique sur ces trois adsorbants a montré que les paramètres de la concentration initiale de l'acide phosphorique, celle du polluant et le rapport solide/liquide ont une influence sur le rendement de purification de l'acide phosphorique plus que la vitesse d'agitation.

D'une autre part l'isotherme de Langmuir décrit mieux la rétention du DBP alors que celle de Freundlich est plus adéquate pour le cas des métaux lourds et ce sur tous les adsorbants.

A partir des régressions linéaires des quatre tests de cinétique, il peut être conclu que la rétention de tous les adsorbats est beaucoup mieux représentée par une cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre et cela pour le charbon actif et la bentonite, tandis que la rétention de DBP est beaucoup mieux représentée par une cinétique du modèle de la diffusion intra particule pour la bentonite, tandis que pour les métaux lourds la cinétique est du deuxième ordre pour tous les adsorbants.

Dans ce travail une comparaison est donnée concernant les résultats du présent travail et ceux de l'article présenté par (A.Mellah et al) [23], par rapport au taux d'élimination du DBP pour une concentration initiale de 370 mg/l. Les résultats ont montré que les adsorbants utilisés par (A.Mellah et al) [23] sont plus efficaces que ceux utilisés dans le présent travail, cela peut être due au traitement et /ou au rapport solide/liquide des adsorbants utilisés, leurs affinités ou la température de l'expérience, où aucun détail n'est mentionné dans l'article sur ses paramètres. Une autre comparaison par rapport aux constantes d'isothermes est faite entre ce travail et les résultats de l'article présenté par (A.Boualia et al) [20] et qui a donné des résultats très proches en utilisant le charbon actif comme adsorbant.

Afin de nous rapprocher de la composition d'effluents réels et de quantifier la compétition d'adsorption entre différents composés dérivés, l'étude d'un mélange à quatre constituants : le cuivre, le cadmium, le zinc, et le DBP a aussi été considérée. Au cours de cette étude, et après la réalisation des expériences de l'adsorption de ces éléments indépendamment, l'étude de l'adsorption compétitive a été réalisée en testant plusieurs paramètres physico-chimiques (concentration initiale de l'acide et celle des polluants, rapport solide liquide, vitesse d'agitation, nature des supports, sélectivité d'adsorption). Les dynamiques d'adsorption à différentes concentrations (suivant la composition des roches de phosphate de l'Algérie ; Tunisie ; et du Maroc) ont aussi été obtenues. A température ambiante, ces quatre constituants présentent des dynamiques d'adsorption sensiblement différentes alors que leur structure chimique est proche.

Ces premiers résultats ont permis de faire une comparaison entre les rendements de l'adsorption indépendante des polluants et ceux de l'adsorption compétitive, et d'estimer les valeurs optimums des paramètres physico- chimiques pour une meilleure purification de l'acide phosphorique et d'établir les isothermes d'adsorption. Pour les quatre constituants, selon le type de charbon actif, l'isotherme suit le modèle de prévision de Freundlich qui est plus adapté que celui de Langmuir et de la BET. Donc l'adsorption du DBP et des métaux lourds atteint rapidement l'équilibre laissant supposer une adsorption multi - couches, essentiellement limitée par la diffusion dans les pores. L'étude de la cinétique a montré que l'ordre de celle-ci diffère d'un constituant à l'autre et cela pour toutes les roches de phosphates étudiées :

- 4- Roche de phosphate d'Algérie : le model de rétention est celui de 2eme ordre

- 5- Roche de phosphate de Tunisie : le model de 2eme ordre, mais la le cation  $Zn^{+2}$  suit une rétention de la diffusion intra particulaire.
- 6- Roche de phosphate de Maroc : la rétention suit le modèle de 2eme ordre, tandis que celle du cation  $Zn^{+2}$  est du 1<sup>er</sup> ordre.

Pour la sélectivité de l'adsorption, la rétention a changé d'un élément à un autre dans l'ordre suivant :  $Zn > DBP > Cu > Cd$ . Pour expliquer ces résultats, différentes hypothèses ont été envisagées, s'inspirant de la littérature, et où finalement il a été conclu que l'explication peut être donnée par la taille des molécules et leurs solubilités pour les métaux lourds, et l'existence du groupement C=O pour la matière organique DBP.

Dans le tableau (6.18) on a regroupé toutes les valeurs optimums des paramètres physicochimiques étudiés pour une meilleure purification d'acide phosphorique, pour les deux cas d'adsorption indépendante et compétitive.

Dans la seconde partie de cette étude, une simulation numérique a été réalisée concernant le calcul des coefficients de transfert de matière et le coefficient de diffusion interne et externe correspondants à l'adsorption compétitive des mêmes éléments présents dans l'acide phosphorique par deux méthodes : la première est directe par application des corrélations alors que la seconde est basée sur un programme en langage Fortran qui est fait en injectant comme données les résultats expérimentaux trouvés dans la première partie de ce travail et concernant la porosité du charbon actif, les concentrations des éléments présents dans la solution d'acide phosphorique en fonction du temps, et cela après validation par rapport au résultats de [51]. Il peut être conclu d'après les résultats du coefficient de transfert de matière pour la même roche que le transfert des éléments de DBP et zinc est plus fort par rapports au cuivre et au cadmium.

D'autre part pour les résultats de calcul des coefficients de diffusion interne et externe, il a été remarqué que pour la même roche toutes les valeurs de coefficient interne sont de même ordre, similairement pour les coefficients externes. En comparant les deux coefficients de diffusion de même roche il peut être remarqué que les valeurs des coefficients externes sont plus importantes que celles des coefficients internes, insinuant que la diffusion des adsorbats se fait dans les macropores plutôt que les micropores. Ces résultats expliquent les résultats expérimentaux par rapport aux faibles rendements dus aux saturations des macropores du support utilisé.

Les résultats du Logiciel utilisé (Convective adsorption-désorption) ont permis d'avoir le nombre de Biot et la diffusivité dans chaque cas, suivi par une étude thermique donnant le changement de température adimensionnelle des adsorbants en fonction du nombre de Biot pour le cas de  $Bi \leq 0.1$ .

D'un autre coté une comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques a pu être faite, cela en faisant des bilans de matières sur le réacteur batch et en développant un programme Fortran qui calcule la concentration finale, le temps de contact, le coefficient de transfert de matière, le rendement de l'opération ainsi que le coefficient de diffusion. A priori la précision de ce code de calcul a pu être mise en évidence en comparant les résultats obtenus avec ceux rapportés dans [68], utilisant leurs données. L'application du programme sur l'adsorption du cuivre, zinc, cadmium et DBP sur les trois supports et en utilisant les données expérimentales obtenues dans ce travail, ont montré que :

- Le model n'a donné des résultats acceptables que dans le cas du DBP. Et cela par rapport à la concentration finale et le temps de contact.
- Donc il peut être conclu que ce model ne peut pas être appliqué sur tous les systèmes.

Comme perspective de ce travail, il est recommandé de s'intéresser à l'étude expérimentale et numérique de l'adsorption sur colonne pour la purification de l'acide phosphorique qui aiderait à envisager une extrapolation vers le secteur industriel.

On va s'intéressé aussi à la régénération des adsorbants appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par les supports. Elle est de plus en plus courante grâce à la responsabilité environnementale.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. Boussen, Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V – AGDAL Faculté des sciences, Rabat, 2007
- [2] A.Silem, A.Boualia, A. Mellah, and R.Kada, Quantitative and qualitative analysis of organic matter contained in industrial phosphoric acid. Canadian journal of applied spectroscopy, ISSN 1183-7306, Vol. 36, n°4, PP. 94-97, 1991
- [3] A.Mellah, A.Silem, A.Boualia, R.Kada, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: equilibrium study, Chemical Engineering and Processing, Vol 31 PP 191-194, 1991.
- [4] J.Debaene . Génie Nucléaire. Technique de l'ingénieur J 21, Paris, 1998
- [5] D.Wolbert. Synthèses des travaux sur les procédés d'adsorption; C.N.G.E ; Dossier d'habilitation à diriger des recherches. Décembre 2000.
- [6] J.J.Mcketta, Encyclopedia of chemical processing and Desing, Volume 35, by Marcel Dekker, New York and Basel, Edition, 1990.
- [7] M. Orega. Acide Phosphorique 'Procédé par voie humide'. Technique de l'ingénieur. Procédés industriels et fiches produit, 6-, France, J4 (J6020-343). 1985.
- [8] S. Bertheleme. Acide phosphorique. Guide d'intervention chimique. Octobre, Saint Thonan, 2008.
- [9] CSST. Commission de la Santé et de Sécurité de Travail. Service de répertoire toxicologique. Québec, 2006.
- [10] A.Saoud, M.Nabiev, H.Mimoun. Utilisation du diéthylthiocarbonate pour la purification de l'acide phosphorique des métaux lourds par extraction liquide-liquide.
- [11] A.Ayadi, Elimination du cadmium dans l'acide phosphorique, information chimie, ISSN 0020-045x, n°345, PP. 66-67. 1993
- [12] J. Poey, C. Philibert, Toxicité Des Métaux, dossier scientifique, Revue Franoaise des Laboratoires, , N ° 323, Toulouse ;PP 35-43, Mai/Juin 2000
- [13] J. Emsley. Les éléments chimiques. Polytechnica. France, Avril 1993.
- .....

[14] A. Viala. *Éléments de toxicologie*. Technique & Documentation. France. 1998

.....  
[15] S.Bernier, M.H.Aubert, M.Boisset, A.Brendel, B.Diers, A.M.Freyria, S.Munch, E.Vaganay, 100 Nouvelles fiches sécurité des produits chimiques au laboratoire. DUNOD Paris 2004

[16] Rapport relatif au Plomb et Cadmium, Rapport établi avec la contribution du Centre Anti Poison et l'Institut National d'Hygiène (Ministère de la Santé), ROYAUME DU MAROC Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Eau et de l'Environnement, 2005

[17] N.Bonnard, M.Falcy, D.Jargot, A.Laudet-Hesbent, S.Miraval, S.Perrot, J.C. Protois. Service Technique et Médicaux de l'INRS.2003.

[18] BESC Bureau Européen des Substances Chimiques 2003. Consensus Scientifique sur les phtalates (DBP). Greenfacts. 2005.

[19] CSST. Commission de la Santé et de Sécurité de Travail. Service de répertoire toxicologique. Québec.1998.

[20] A.Silem, A.Boualia, A. Mellah, R.Kada, Adsorption of organic matter from a wet phosphoric acid using activated carbon: batch-contact time study and linear driving force models, the Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol 70 PP 491-496, 1992.

[21] A.A.Hanna, A.F.Ali, Removal of organic matter from crude wet- process phosphoric acid, J.Chem.Tech, Biotechnicol, Vol 55, PP 205-208, 1992.

[22] A.Boualia, A.Silem, A. Mellah, T.T.Aissaoui, K.Menacer, Adsorption of organic matter contained in industrial H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> onto bentonite: batch contact time and kinetic study, APPLIED Clay Science, Vol 7, PP 431-445, 1993.

[23] A.Mellah, S.Chegrouche, L.Setti, Prétraitement de l'acide phosphorique industriel par les terres filtrantes Algériennes, Int. J. Process. 41 PP 295-303, 1994.

[24] H.Belfadhel; A.RATEL; A. Ouederni; S.Besr; J.C.MORA, Removal of colour and organic matter in industrial phosphoric acid by ozone: Effect on activated carbon treatment, Ozone: Science & Engineering ISSN 0191-9512 CODEN OZSEDS Vol. 17, n°6, PP. 637-645, 1995.

- [25] N.S. Awwad, A.A.M.Daifullah, S.A.El-Reefy. Purification of wet phosphoric acid from ferric ions using modified rice husk. *Chemical Engineering Journal* 81. PP 76-83, 2000.
- [26] M.Cox, J.R.Rus-Romero, T.S.Sherrif, the Application of montmorillonite clays impregnated with organic extractants for the removal of metals from aqueous solution, Part I : the preparation of clays impregnated with di –(2-ethylhexyl) phosphoric acid and their use for the removal of coPPer (II), *Chemical engineering Journal* 84, PP 107-113, 2001.
- [27] A.Bendada , A.H.Meniai et L.M.Bencheik, Modeling of phosphoric acid purification by liquide- liquide extraction, *Chem Engeneering Tecknology* 24, PP 1273- 1280, 2001.
- [28] **T.WILLIAMS, “PURIFICATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID”**, German Patent, **GER. OFFEN 2320877, 1973**
- [29] G.Boucl, J.C. Henghebaert, M.Chaabouni et H.F.Ayedi, Procédé de séparation d’impuretés à base de magnésium et éventuellement d’aluminium et de fluor d’un acide phosphorique préparé par voie humide, patent F 84-14734, France, 1984.
- [30] H.Sasaki, M.Nakamura, M.Nakaya, Removal of heavy metals in phosphoric acid, Japan Kakai Tokyo Koho, 78 886915 CI CO 1B 25/18, 1978.
- [31] D.Toye, M.Schlitz, Elimination des métaux lourds par précipitation biologique, *Tribune de l’eau*, vol. 46, n°565, PP. 11-18, 1993
- [32] M. Feki, M.Chaabouni, H.F. Ayedi, J.C. Heughebaert, M.Vaillant, statistical analysis of the removal of aluminium and magnisium impurties from wet- process phosphoric acid, *The Canadian Journal of Chemical Engeneering*, volume 65, PP 133-136, 1987.
- [33] A.Kennedy, A.George, Factors influencing reactions of phosphate rock : accessory mineral impurties during acidulation, *the Canadian Journal of Chemical Engeneering*, PP 432-441, 1987.
- [34] C.S.B Nair, N.Radhakri, N.Sasi Kumar, the purification of wet –process phosphorique acid by selective solvant extraction, IFDC, D.C.: American Chemical Society, 1988.
- [35] I.Moldovan, M.Man, I.Strugaru, étude de l’extraction par solvant aPPliqué à l’obtention de l’acide phosphorique pur, des phosphates alcalins et l’acide superphosphorique, Institut de recherche chimique, ICE Chim, Roumanie, 1986.
- [36] M.BERGRET, Recovery of Uranium from Phosphates, Uranium Institute of London PP 113-118, 1979
- .....

- [37] J.Wante, magnesium removal from phosphoric acid, New process demonstrated in Tunisia, Phosphorus potassium, ISSN 0031-8426, , n°148, PP. 36-40, 1987
- [38] S.J.Allen, G.Mckayand, K.Y.H Khader, equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite, J.Chem, Technol, Biothechnicol, 45, PP 291-302, 1989.
- [39] A.Silem, A.Boualia, A. Mellah, the effect of raw and sulfonated kerosene-type diluent on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions, part II industrial phosphoric acid, Elsevier, hydrometallurgy 24, PP 11-17, 1990.
- [40] J.Trichet , Extraction of organic materials included in the phosphoric acid by wet processes, INIST-CNRS FRT - 80 7 0430, 2008.
- [41] A.Mellah, D.Bauer, the extraction of titanium, chromium and cadmium from phosphoric acid solutions by p(1,1,3,3- tetramethyl butyl) phenyl phosphoric acid in kerosene diluent, Elsevier, hydrometallurgy 37, PP 117-121, 1995.
- [42] B.Serpaud, K.Ai-Snukry, M.Casteignau et G.Matejka. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd & Pb) par sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle de pH, de la température et de la composition du sédiment. Laboratoire de génie chimique, traitement des eaux faculté des sciences, 123 avenue Albert thomas 87060 limoges. France, 1995.
- [43] P. Menoud. Récupération de métaux lourds par une éésine chélatante. Ecole polyethnique fédérale de Lausanne. Thèse N°1563, 1996.
- [44] M.Bendjaballah, amélioration de l'attaque sulfurique sur le minerai de phosphate de djbel-ONK (tebessa) et purification de l'acide phosphorique de ASMIDAL (Annaba), Mémoire de Magister, 1997.
- [45] V. FLORES, F. SUTTER et C. CABASSUD. Élimination de métaux par adsorption en réacteur à membranes à lit mobile de particules et en réacteur lit fixe continu –APProche cinétique. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 11, n° 2. PP. 225-240, 1998
- [46] E.A. Abdelaal, I.A.Ibrahim, M.H.H Mahmoud, T.A El Barbary and A.K.Ismail, Iron removal from wet- process phosphoric acid by sludge precipitation, Miner Metals 16 (3), 1999.
- [47] E. Assk, L. Azzim. L'évaluation de la rétention et la distribution du Cu, Zn, Cd & Pb dans un sol pollué. Journal Africain des Sciences de l'Environnement, Numéro 1, 21-28.Maroc. Décembre 2006

[48] W.J.Weber, and R.K.Chakravorty, Pore and solid diffusion models for fixed bed dsorbers. AI.Ch.E.JI.20, PP 228-238, 1974.

[49] A.Mathews AND W.J.Weber, Mathematical modeling of multicomponent adsorption kinetics, presented at the 68<sup>th</sup> Annuel Meeting, American Institute of Chemical Engineers, Los Angeles, Calif. November 1975.

[50] J.C.Crittenden and W.J.Weber, Apredictive model for design of fixed- bed absorbers : single components model verification, J.envir.Engng Div.Am.Soc.Civ.Engrs 104, 433-443, 1978.

[51] D.Roy, G Wang, et D.D.Adrian ; A simplified solution technique for carbon adsorption model ; Wat Rers. Vol 27, No 6 PP 1033-1040, 1993.

[52] U.K.Traegner and M.T Suidan; Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, Wat.Res.23, 267-273, 1989.

[53] A. Hannachi , D. Habaili, C. Chtara, A. Ratel, purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures, Separation and Purification Technology Volume 55, Issue 2, 15 June 2007, PPs 212-216

.....  
[54] J.C.Smith, Method of treating phosphoric acid to prevent crude formation during solvent extraction.US Patent 4, PP 207- 302, 1980

[55] J.C.Smith, Method of treating phosphoric acid to prevent crude formation during solvent extraction.US Patent 4, PP 207-302, 1980

[56] F.Edeline :L'épuration physico-chimiques des eaux, théorie et technologie des réacteurs. Deuxième édition entièrement revu et complétée, 1997

[57] E.Koller : Aide- mémoire : Génie chimique, 2<sup>eme</sup> édition, Edition Dunod. Avril 2001.

[58] E.L. SLEJKO, M.DEKKER \_Adsorption Technology: a step by step aPProach to process evaluation and Application, Ed M.DKKER, New York 1985

[59] A.Lenntech, Adsorption sur charbon actif, Purification et traitement de l'eau, France, 1993

[60] J.Briant, Phénomées d'interface agents de surface, principes et modes d'actions. Edition Technip; Paris, 1989,ISBN 2.7108.0578.2  
.....

- [61] M.Gérard Miquel, Effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifique et technologique, 261, 2001.
- [62] G. Villars ; Terminologie chimique ; Paris, 1969
- [63] E. Koller, Aide-mémoire ; Génie Chimique ; 2<sup>ème</sup> édition. Eddition Dunod. Paris 2005. ISBN 210049, 1776.
- [64] F.Brénon- Audat : Chimie Inorganique Et Générale, 2eme Edition, Dunod, 2000
- [65] S. Marsteau, Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles. Département Ingénieur des procédés. Adsorption ED4263, 1<sup>er</sup> édition 2005. Réimp. Nov. 2006.
- [66] G.Crini et P.Marie Badot : Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Procédés Membranaires Bio adsorption et Oxydation Chimique, 1997
- [67] Y.Jannot, isothermes de sorption : models et détermination, Juillet 2008.
- [68] M. Hemati. Adsorption industrielle. INP, ENSIACET. A7
- [69] C.Langurie « Notes de cours d'adsorption »
- [70] W.Echenfelder. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Tec & Doc édition 1982.
- [71] I. Saucedo, E. Guibal, J. Roussy, P. Le Cloirec, "Traitement des eaux uranifères par biosorption sur chitosanes modifiés." *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Ed. Lavoisier, 7, 25, 61-68, 1993
- [72] Memento. Techniques de l'eau. Tome I, dégrèvement, édition du cinquanteaire, 9emeED, France, 1986.
- [73] R. Thomazeau. Station d'épuration eaux potable-eaux usées. Précis théorique et technologique « Technique et documentation 1981 ».
- [74] C.W.Friedli : Chimie générale pour l'ingénieur, Edition : Prosses Polytechniques et Universitaires Romandes. Edition 2002.
- [75] G. Chitour physico-chimie des surfaces. L'adsorption gaz-solide. Edition Office des publications universitaires 2<sup>ème</sup> édition, tome 2, 2002

- [76] S. Senthilkumaar , P. Kalaamani , K. Porkodi , P.R. Varadarajan , C.V. Subburaam , Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Technology* 97 1618–1625. (2006)
- [77] J.Mendham, R.C.Denney, J.D.Barnes, M.Thomas. *Analyse chimique quantitative de Vogel.*, 6<sup>ème</sup> édition, Paris. Janvier 2006, ISBN 2-8041-4799-1.
- [78] P. MAIRICE, *Spectroscopie d'absorption atomique*, Vol 2 Edition Masson, 1971
- [79] *Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation spectrométrie d'absorption atomique.* Axe " Génie des Procédés", centre SPIN. Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1997
- [80] R.Darras, *Analyse Chimique et Caractérisation, Mesures et Analyse, Technique de L'ingénieur*, Paris 4-1989.
- [81] M.Caserio, *Chimie Organique Expérimentale*, Inter Edition, Paris, 2002
- [82] J. HENKEL. *Essentials of drug product quality.* 1978, The Mosby Company, (ISBN 0801600316).
- [83] J.François Le Maréchal Bénédicte Nowak- Leclereq- Montages, CAPES et Agrégation de Sciences Physiques, *La Chimie Expérimentale-Chimie Générale*, DUNOD, Dépôt Légal de la 1ere édition Mars1999, Paris, 2000.
- [84] D.A.Skoog, F.JamesHoller, Timothy A.Nieman. De Boeck . *Principes d'analyse instrumentale*, Paris. Janvier 2003, ISBN 2-7445-0112-3.
- [85] Ligne Directrice De L'ocde Pour Les Essais De Produits Chimiques, « Essai de Sélection pour la Stabilité Thermique et la Stabilité dans l'Air » (- Essai de stockage accéléré [Essai CIPAC] - Méthodes d'analyse thermique, comprenant l'analyse thermique différentielle [ATD] et l'analyse thermogravimétrique [ATG]), 1981
- [86] R. Giasson, *Spectroscopie infrarouge*, CHM 1312, PP 13-28, 2000
- [87] L. Bellot-Gurlet, *Caractérisation par analyse élémentaire (PIXE et ICP-MS/-AES) d'un verre naturel : l'obsidienne.* Application à l'étude de provenance d'objets archéologiques. Thèse de doctorat de l'université JOSEPH FOURIER-RENOBLE I Spécialité : PHYSIQUE, Grenoble, Décembre 1998.
- [88] V. Croquette, *Microscopie optique haute résolution*, Février 2010

- [89] CIS Ing.-Büro Seifert, Détermination rapide de la surface spécifique de solides selon DIN 66 132, CIS Ing.-Büro Seifert - Radebergerstr. 50 - 01099 Dresden, Germany, 2007
- [90] G. Moulard, Capacité d'adsorption du charbon actif à basses températures, Journal Vacuum, PP1-6, Vacuum Technical Note 00-07 ; Avril 2000
- [91] S.Meterfi. Etude de la simulation du transport du cuivre dans une colonne à lit fixe constituée de sous produits de l'agriculture. Mémoire d'obtention de Magister. Université Mentouri de Constantine. Faculté d'Ingénieur Département de Chimie Industrielle, 2004
- [92] Y.Shan Ho, Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods, *Polish Journal of Environmental Studies Vol. 15, No. 1 81-86, (2006)*
- [93] V.V Serpinski; T.S Jakubov; Dubinin-Radushkevich equation as the equation for the excess adsorption isotherm, Adsorption science and technology ISSN 0263-6174, vol. 10, n°1-4, PP. 85-92 1993.
- [94] M.Eriksson; I.Lundström; L.-G Ekedahl, A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd-SiO<sub>2</sub> interfaces, Journal of APPLIED Physics, Volume 82, Issue 6, September 15, , PP.3143-3146, 1997.
- [95] C.C.Travis, E.LEtnier, A survey of sorption relationships for reactive solutes, Journal of Environmental quality, Vol 10, PP 3-17, 1981
- [96] S.Q Memon, N.Memon, S.W Shah, M.Y Khuhawar, and M.I Bhangar, Sawdust –A green and economical sorbent for the removal and enrichment of cadmium(II) ions, Journal of Hazardous Materials, PP1-15, 2003.
- [97] Introduction aux phénomènes de transfert. Université de Technologie Compiègne.
- [98] F.Mohellebi, F.Lakel; Adsorption des ions Zn<sup>+2</sup> en solution aqueuse par une bentonite Algérienne ; Proceeding de la conférence international d'environnement, Bjaya, Algérie 1-7 ; 2007
- [99] N. Tutorat. La diffusion, Faculté de médecine. 2007/2008.
- [100] S.Semra. Cour d'adsorption, Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri de Constantine, 2009/2010.

- [101] M. Baudu, G. Guibaud, D. Raveau, et P. Lafrance. Prédiction de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs. *Water Qual. Res. J Canada*. Volume 36, No. 4, 631–657. 2001.
- [102] O. W. Edwards, O. Huffman. Viscosity of aqueous solutions of phosphoric acid at 25°C. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 47, N° 6, PP 143-146.
- [103] E. P. E. Gan.JR, and B. B. Luff. Density of aqueous solutions of phosphoric acide. *Industrial and Engineering Chemistry*, Volume 47, N° 6, PP 1280-1284.
- [104] H.S.Carlsaw and J.C.Jaeger, *Conduction of heat in solids*, Oxford University Press, New York, PP 230-237, 1959.
- [105] E.Saadjian; *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*; Polytechnique; ISBN; 284054-057-6; 1998.
- [106] W.J.Weber, J.C.Morris, *Advances in water pollution research, removal of biologically resistant pollutants from waste waters by adsorption*, Proceedings of international conference on water pollution Symposium, Vol2;231-266;1962.
- [107] G.MCkay, V.J.P.Poots; *Kinetics and diffusion processes in colon removal from effluent using wood as an adsorbent*; *J.Chem.Tech.Biothechnical*; 30.279-292; 1980.
- [108] G.MCkay, H.S Blair, A.Findon; *Sorption of metal ions by chitosan; Immobilisation of ions by biosorption*, Hellis Horwood. Chichester,UK, 59-69; 1986.
- [109] W.Silva, and C.Silva, *Convective Adsorption – Desorption*, Version 2.2, online, available from world wide web: <<http://zeus.df.ufcg.edu.br/labfit/Convective.htm>>, - Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, Brasil CEP 58109-140, (2008 - 2009)
- [110] J.F.Sacadura, *Initiation aux transferts thermiques*, 4ème Edition, Paris, 1993.
- [111] Société Anonyme De Gestion Des Eaux De Paristratement De Potabilisation Des Eaux De Surface, *Adsorption Sur Charbon Actif*, 2006
- [112] S. Kouloughli ; M. Bencheikh Lehocine, *Etude des mélanges sable-bentonite utilisés dans la construction de barrières de confinement de déchets solides*, *J.Sciences & Technologie* b – N°25, PP 34-42, Constantine, Algerie. Juin 2007

[113] A.Bourg C.M.(1,2), M.Kedziorek, Solubilité des métaux lourds dans les systèmes aquatiques :compétition entre adsorption et complexation en solution, Scientific registration n° 3: 1968

---

[114] A.M'leyeh, E. Srasra et A. Cheref, Fixation des métaux lourds par les argiles de la décharge municipale de Borj Chekir (SW de Tunis) Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunis, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.533-546 533

[115] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>

[116] <http://www.chimix.com/an8/prem8/devoir10.htm>

[117] S. Marsteau Traitement des gaz dangeureux captés sur les lieux de travail : adsorption, Institut national de recherche et de sécurité, ED 4263, 1<sup>ère</sup> Edition, Paris 2005

[118] M. Baudu, G. Guibaud, D. Raveau et P. Lafrance, Prévion de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonctions de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs, J. Water Qual. Res. Volume 36, No. 4, 631–657. Canada, 2001

[119] F.Sylla, F.Ayari, Caractéristiques Des Bentonites, Martin Vialatte Œnologie, France 2001

[120] D. Samake, Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile, Thèse De L'école Doctorale Terre Univers Et Environnement, Université Joseph Fourier De Grenoble Et De L'université de Bamako, 2008

---

## Annexe 1

### Procédés de fabrication de l'acide phosphorique

#### 1.1 Procédé dihydrate

Dans ce procédé (figure 1.1), les conditions opératoires (température du milieu, concentration en  $P_2O_5$  de l'acide produit et excès d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel) sont telles que le sulfate de calcium, sous-produit de la réaction, précipite sous la forme  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . C'est le procédé le plus courant qui produit un acide filtré contenant de 26 à 32 % de  $P_2O_5$  et comporte une étape de concentration ultérieure par évaporation sous vide pour obtenir des acides de grade commercial compris entre 46 et 54% de  $P_2O_5$  [A1.1].

#### 1.2 Procédé hémihydrate

Dans ce procédé (figure 1.2) le choix des conditions opératoires conduit à la production d'un acide plus concentré dès l'attaque (plus de 40 % de  $P_2O_5$ ) et à la précipitation du sulfate de calcium sous la forme hémihydrate:  $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$ . Cette forme est instable et aura tendance à se réhydrater et à faire prise (plâtre) en présence d'eau. Cela conduit donc à des procédés dont l'exploitation est difficile et qui ne se sont pas beaucoup développés, mais à qui la recherche des économies d'énergie pourrait donner un regain d'intérêt. Ils permettraient théoriquement de limiter voire de supprimer l'étape de concentration mais les rendements sont médiocres (90 à 95 %) [A1.1].

#### 1.3 Procédé héli-dihydrates

Ces procédés (figure 1.3) permettent de produire un acide concentré, tout en éliminant le solide formé sous forme de dihydrate, donc ne posant pas de problème de lavage, de transport et

de mise en dépôt. Ce sont des procédés héli-dihydrates à double cristallisation et double filtration.

De multiples combinaisons ont été expérimentées. Les rendements sont théoriquement excellents [A1.1].

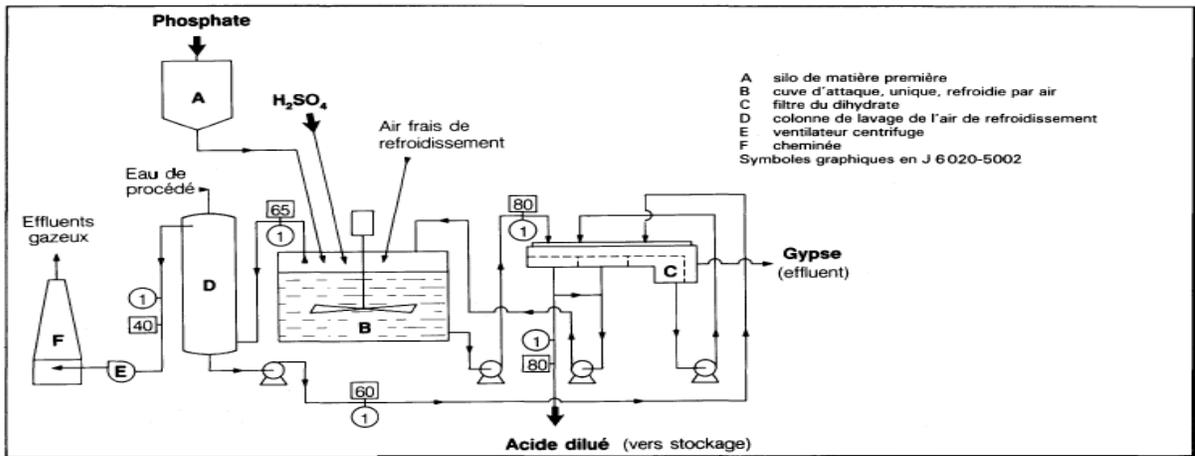


Figure (1.1) : Procédé dihydrate (Rhône-Poulenc) [A1.1].

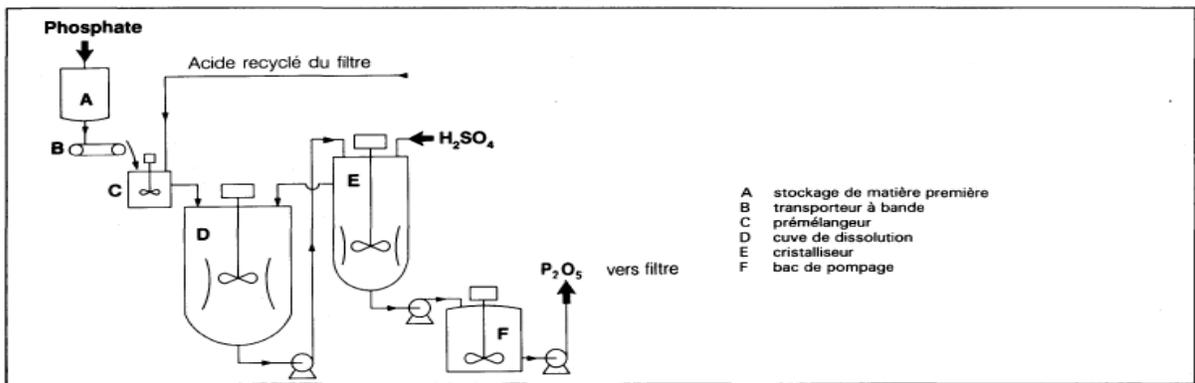
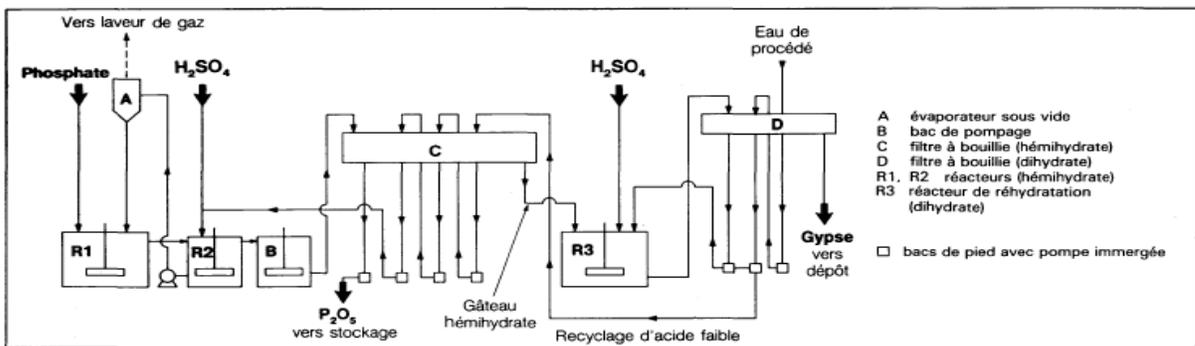


Figure (1.2) : Procédé hémihydrate direct (Occidental Petroleum) [A1.1].



**Figure (1.3) : Procédé héli-dihydrate (Fisons, Norsk-Hydro) [A1.1].**

**1.4 Référence**

[A1.1] Michel Orenge. Acide Phosphorique 'Procédé par voie humide'. Technique de l'ingénieur. Procédés industriels et fiches produit, 6-, France, J4 (J6020-343). 1985.

*Annexe 2, 3*



## 1 Identification de la substance/préparation et de la société/entreprise

### Identification de la substance ou de la préparation

Nom du produit: **CADMIUM SULPHATE HYDRATE - 99 %, p.a., ACS**

Code du produit: 4433

Emploi de la substance / de la préparation Produits chimiques pour laboratoires

### Producteur/fournisseur:

Carl Roth GmbH + Co. KG

Schoemperlanstraße 3-5

76185 Karlsruhe

Téléfon: +49(0)721 5606-0

Téléfax: +49(0)721 5606-149

E-Mail: info@carlroth.de

Service chargé des renseignements: Division sécurité au travail et protection de l'environnement

Renseignements en cas d'urgence: Institut National de Recherche et de Sécurité, I.N.R.S. Tél. 01 45 41 39 39

## 2 Identification des dangers

### Principaux dangers:



Corr. Cat. 2, Mut. Cat. 2, Repr. Cat. 2

T+ Très toxique

N Dangereux pour l'environnement

Indications particulières concernant les dangers pour l'homme et l'environnement:

R 45 Peut provoquer le cancer

R 46 Peut provoquer des altérations génétiques héréditaires.

R 60 Peut altérer la fertilité.

R 61 Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.

R 25 Également toxique en cas d'ingestion.

R 26 Également très toxique par inhalation.

R 48/23/25 Également toxique; risque d'effets graves pour la santé en cas d'exposition prolongée par inhalation et par ingestion.

R 50/53 Très toxique pour les organismes aquatiques; peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

### Éléments d'étiquetage SGH



**Danger**

3.1/3 - Toxique en cas d'ingestion.

3.1/2 - Mortel par inhalation.



**Danger**

3.5/1B - Peut induire des anomalies génétiques.

3.6/1B - Peut provoquer le cancer.

3.7/1B - Peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus.

3.9/1 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.



**Attention**

4.1/1 - Très toxique pour les organismes aquatiques; entraîne des effets néfastes à long terme.

### Prévention:

Éviter le rejet dans l'environnement.

Se procurer les instructions avant utilisation.

### Intervention:

Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

EN CAS D'INHALATION: transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.

EN CAS D'INGESTION: rincer la bouche. NE PAS faire vomir.

### Élimination:

Éliminer le contenu/réceptif conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

## FICHE SIGNALÉTIQUE

SULFATE DE ZINC (TOUTES CATÉGORIES), SOLIDE

### 1. PRODUIT CHIMIQUE ET IDENTIFICATION DE L'ENTREPRISE

Brenntag Canada Inc.  
 41, chemin Joliffe  
 Toronto (Ontario)  
 M8T 2J6  
 (416) 299-8231

Numéro de SIMDUT : 00000503  
 NP Index 75 00000001100  
 Date d'entrée en vigueur : 2010-06-23 (4ème)  
 Date de révision : 2010-06-23 (4ème)

Site web : <http://www.brenntag.ca>

NUMÉROS DE TÉLÉPHONE D'URGENCE (pour les urgences impliquant des objets de produits chimiques)

Montréal, QC (514) 861-1311  
 Edmonton, AB (780) 454-1754

Toronto, ON (416) 299-8117  
 Calgary, AB (403) 293-8880

Winnipeg, MB (204) 643-8827  
 Vancouver, BC (604) 695-8330

#### IDENTIFICATION DU PRODUIT

Nom du produit : Sulfate de zinc (toutes catégories), solide  
 Nom chimique : Acide sulfurique, sel de zinc  
 Synonymes : Non disponible  
 Famille chimique : Sel inorganique  
 Formule moléculaire : ZnSO<sub>4</sub> (Anhydre) ; ZnSO<sub>4</sub> · (H<sub>2</sub>O) (Monohydrate)  
 Usages du produit : Colorants, Inducteur des pâtes et papiers, Additif alimentaire, Agent conservateur pour le bois, Produit chimique intermédiaire

Classification / symbole SIMDUT :

D+2E - Toxique (Irritant sévère et oculaire)



LIRE LA FICHE SIGNALÉTIQUE EN TIÈRE POUR L'ÉVALUATION COMPLÈTE DES DANGERS QUE COMPORTE CE PRODUIT

### 2. COMPOSITION, RENSEIGNEMENTS SUR LES INGRÉDIENTS (non prévu comme spécifications)

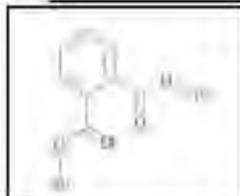
Ingrédient	N° CAS	TLV de l'ACGIH	Concentration (%)
Sulfate de zinc (Monohydrate)	7481-19-7		85-100
ou			
Sulfate de zinc (anhydre)	7703-02-0		85-100

### 3. IDENTIFICATION DES DANGERS

#### URGENCES:

L'ingestion est nocive. Irrite la peau et les yeux. Les poussières irritent les voies respiratoires. Se reporter à la section 4. Autres effets sur la santé : À de fortes températures, le produit peut se décomposer pour donner des gaz toxiques. Monohydrate : Les contenants scellés peuvent se rompre à cause de la pression des vapeurs d'eau dégagée par les cristaux lorsqu'il y a de la chaleur interne. (2)

#### EFFETS POTENTIELS SUR LA SANTÉ



### PHTALATE DE BUTYLE

INCI - DIBUTYL PHTHALATE  
N° CAS 84-74-2 N° EINECS/ELINCS 201-557-4

#### DESCRIPTION :

Plastifiant, Formule  $C_{16}H_{22}O_4$ . Liquide légèrement visqueux pratiquement limpide.  
Produit classifié comme toxique T et dangereux pour l'environnement N, concerné par l'ADR : UN3082.

#### CARACTERISTIQUES :

Aspect	Incolore ou légèrement jaune
Masse volumique à 20° C (g/cm <sup>3</sup> )	1,043 - 1,049
Point d'ébullition sous 20 mm Hg (°C)	210 - 215
Point de congélation (°C)	- 35
Point éclair (°C)	170
Indice de réfraction à 20° C	1,492 - 1,495
Viscosité à 20°C	20-21
Solubilité dans l'eau à 20° C (%)	0,01
Teneur en eau (ppm)	≤ 1000
Acidité (%)	≤ 1,2
Teneur en alcool (%)	≤ 0,10
Teneur en ester (%)	≥ 99,0

#### APPLICATIONS :

Plastifiant pour produits manufacturés en PVC  
Additif pour résines acétovinyliques  
Encres d'imprimerie  
Solvant (résines)

#### PRESENTATION :

Fût de 200 kg - Tonnelet de 50 kg

Document commercial, renseignements n'engageant pas notre responsabilité.  
Spécifications garanties disponibles sur demande.

Octobre 2010.

COMPTOIR FRANÇAIS INTERCHIMIE - 145, RUE DE PARIS - 93013 BOBIGNY  
TEL : 01 48 43 33 04 - FAX : 01 48 44 95 78 - INTERNET : [www.interchimie.fr](http://www.interchimie.fr)  
SOCIÉTÉ À RESPONSABILITÉ LIMITÉE, AU CAPITAL DE 100 000 F - SIÈGE 352,066,084 - APR 1971

  
**LABORATOIRE**  
**MAG QUÉBEC**  
**FICHE SIGNALÉTIQUE**  
**SULFATE DE CUIVRE**

**1 IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE OU DU MÉLANGE ET IDENTIFICATION DU FOURNISSEUR**

LABORATOIRE MAG QUÉBEC INC. ☎ 418-681-5540 ou 1-800-475-8862  
 1219, Vincent Massey ☎ 418-681-1929  
 Québec (Québec) Canada, G1N 1N2 COURRIEL: [info@laboratoiremagquebec.com](mailto:info@laboratoiremagquebec.com)  
**URGENCE : CANUTEC : 613-996-6666 CENTRE ANTI-POISON 1-800-463-5060**  
**NOM DU PRODUIT: SULFATE DE CUIVRE**

Date d'entrée en vigueur: 2009-05-28  
 Date d'expiration: 2012-05-28

**2 IDENTIFICATION DES DANGERS**

Effets aiguë potentiels sur la santé :

**Yeux :** Peut causer une opacification de la cornée.  
**Peau :** Le contact répété et/ou prolongé peut causer une irritation.  
**Inhalation :** Peut causer une ulcération du nez et de la gorge.  
**Ingestion :** Peut causer une douleur abdominale, une nausée et une gastrite.

**3 COMPOSITION ET INFORMATION SUR LES INGRÉDIENTS**

**Nom du produit :** Sulfate de cuivre  
**Nom chimique :** Sulfate de cuivre  
**Synonymes :** Copper (II) Sulphate Pentahydrate, Blue Vitrol; Cupric Sulphate Pentahydrate, Sulfuric acid copper (2+) salt (1:1), Pentahydrate  
**Formule moléculaire :** CuSO<sub>4</sub>  
**Classification / Symbole SIMDUT :**

**D1B Matières toxique**   
**D2B Matières toxique**   
**Code du produit :** 7758-98-7 anhydre  
 7758-99-8 Pentahydraté  
**Description d'utilisation du produit :** Flottation des minéraux. De plus, si autorisé et étiqueté correctement, il peut être utilisé comme micronutriment dans les aliments pour animaux, ou comme fongicide ou algicide.

**4 PREMIERS SECOURS**

**Yeux :** Rincer immédiatement et abondamment les yeux avec de l'eau pendant au moins 20 minutes en tenant les paupières écartées afin d'assurer un rinçage complet. Consultez immédiatement un médecin.



## Fiche technique de santé et de sécurité

### ACIDE PHOSPHORIQUE 75 %, 80 % et 85 %

Date de préparation : 08/13/04

Date de péremption : 00/00/00

## 1. DESCRIPTION DU PRODUIT ET DE LA SOCIÉTÉ

Innophos  
PO Box 6000  
259 Prospect Plains Road  
Cranbury NJ 08512-8000

**Téléphone d'urgence :**  
EN CAS D'URGENCE CONCERNANT UN DÉVERSEMENT ACCIDENTEL,  
UNE FUITE, UN INCENDIE, UNE EXPOSITION OU UN CONTACT  
ACCIDENTEL, ADRESSEZ-VOUS À : CHEMTREC (800-424-9300 pour les appels  
nationaux aux États-Unis ou 703-527-3887 pour les appels internationaux en PCV) ou  
INNOPHOS ECT (Emergency Communication Team) au 615-386-7816.

**Informations produit :**  
(609) 495-2495

**Nom chimique / synonyme :**  
ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE; ACIDE PHOSPHORIQUE BLANC

**Formule moléculaire :**  
 $H_3PO_4$

## 2. COMPOSITION / INFORMATIONS SUR LES INGRÉDIENTS

Composant	N° CAS	IF EINECS	Pourcentage
ACIDE PHOSPHORIQUE	7664-38-2	231- 633-2	75 - 85
EAU	7732-18-5	231- 791-2	RESTE

## Annexe 4

### Méthodologie expérimentale

#### 4.1 Adsorbants et solutions

##### A- Adsorbants

Les adsorbants utilisés sont :

1. Le charbon actif industriel, sous sa forme activée.
2. Le charbon issu des noyaux d'olive :

Les noyaux d'olive sont simplement lavés, séchés, carbonisés à 300 °C pendant 1h dans un four de type HERAEUS INSTRUMENTS, broyés dans un broyeur (FRITSCH, Rotor speed mill, Pulverisette 14).

3. La bentonite : Nous avons travaillé avec la bentonite de Maghnia, carbonisée à 300 °C pendant 1h.

Les autres supports utilisés sont : le charbon issu des noyaux de Cacahouète, Charbon issu des déchets de céréale, et la sciure de bois pour étudié l'effet de la nature d'adsorbant sur la rétention d'adsorption des polluants qui ont été tous carbonisés à 300 °C pendant 1h.

La granulométrie de tous les adsorbants est faite par sédimentation à un diamètre uniforme égal à 0.5 mm.

##### B- Solutions

###### B-1 Constituants

1. L'acide phosphorique (Chez Merck, Darmstadt): de 85% de pureté, de densité 1.57, et de masse molaire 98 g/ mol. (Produit par Chez Merck, Darmstadt).
2. Les métaux lourds utilisés : le cuivre  $\text{Cu}^{+2}$ , le cadmium  $\text{Cd}^{+2}$ , et le zinc  $\text{Zn}^{+2}$ .

Ces métaux sont respectivement obtenus à partir des sels :

$\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  (Prolabo 'VWRO' International),  $3\text{CdSO}_4, 8\text{H}_2\text{O}$  (Biochemi Canada) et  $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  (Panreac Quimica, Espagne).

**Tableau 4.1** : Masses molaires des métaux lourds et des sels.

Constituant	Cu	Cd	Zn	CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	3CdSO <sub>4</sub> , 8H <sub>2</sub> O	ZnSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O
Masse molaire [g/mol]	64.5	112.4	65.4	249.68	769.53	287.56

3. La matière organique dibutylphtalate ' DBP ' fabriquée par Alfa Aesar (A.Johnson Matthey company) avec une pureté de 99%, et d'une masse molaire M=278.35g/ mol.

### B-2 Préparation de la solution principale

Pour préparer la solution H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de concentration égale à 1M (pH=1.44), on a procédé par :

1. Calculer la concentration de l'acide phosphorique par la relation :

$$C = \rho_{eau} \cdot d \frac{P}{100 \cdot MM} \quad (4.1)$$

Avec : C représente la concentration de l'acide phosphorique [mol/ l],  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau =1000 g/ l ; d la densité de l'acide phosphorique pur égale à 1.7 ; P la pureté de l'acide phosphorique 85% ; MM la masse molaire de l'acide phosphorique égale à 98 g/ mol.

L'application numérique nous donne la valeur : C=14.74 mol/ l.

- La démonstration de l'équation (4.1) est décrite comme suit :

- La densité de la solution est donnée par:

$$d = \frac{\rho_{solution}}{\rho_{eau}} = \frac{m_{solution}}{\rho_{eau} \cdot V_{solution}} \quad (4.2)$$

D'où :

$$m_{solution} = \rho_{eau} \cdot V_{solution} \cdot d \quad (4.3)$$

Avec :  $m_{\text{solution}}$  est la masse de la solution [g] ;  $\rho_{\text{eau}}$  la masse volumique de l'eau = 1000 g/l ;  
 $\rho_{\text{solution}}$  la masse volumique de la solution [g/l] ;  $d$  la densité de l'acide phosphorique pur  $d=1.7$  ;  
 $V_{\text{solution}}$  le volume de la solution [l].

D'autre part, la pureté est donnée par :

$$\%(pureté) = \frac{m_{\text{pur}}}{m_{\text{solution}}} \cdot 100 \quad (4.4)$$

D'où :

$$m_{\text{solution}} = \frac{m_{\text{pur}} \cdot 100}{p} \quad (4.5)$$

Avec :  $m_{\text{solution}}$  la masse de la solution [g] ;  $m_{\text{pur}}$  la masse de l'acide phosphorique pur [g] ;  
 $P$  la pureté de l'acide phosphorique égale à 85%.

Des équations (4.2) et (4.4) on aura :

$$m_{\text{pur}} \cdot 100 / p = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V_{\text{solution}} \quad (4.6)$$

Donc :

$$m_{\text{pur}} / V_{\text{solution}} = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot p / 100 \quad (4.7)$$

Et, sachant que :

$$C \cdot M = m_{\text{pur}} / V_{\text{solution}} \quad (4.8)$$

On en déduit la relation précédente (4.1) qui permet de calculer la valeur de la concentration de la solution :

$$C = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot p / (100 \cdot M) \quad (4.9)$$

Avec :  $C$  la concentration de l'acide phosphorique [mol/l] ;  $\rho_{\text{eau}}$  la masse volumique de l'eau [g/l] ;  $d$  la densité de l'acide phosphorique ;  $P$  la pureté de l'acide phosphorique en % ;  
 $M$  la masse molaire de l'acide phosphorique [g/mol].

2. Diluer l'acide phosphorique pur  $H_3PO_4$  suivant la relation jusqu'à 1M:

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad (4.10)$$

Avec :  $C_1, C_2$  les Concentrations de la solution principale et élémentaire [mol/ l] ;  $V_1, V_2$  les Volumes de la solution initiale à prélevé et de la solution initiale élémentaire [l].

Agiter le mélange pour avoir une solution homogène, pendant 10 minutes sous un agitateur (IKAMAG. RCT) avec une vitesse égale à 500 tour/min.

### B-3 Préparation des solutions contaminées

Les solutions contaminées (solutions mères) sont préparées par addition des métaux lourds (Cu, Cd, Zn) et de la matière organique DBP à la solution principale de l'acide phosphorique de concentration 1M, selon les concentrations de ces constituants dans chaque type de roche de phosphate (roche d'Algérie, roche de Tunisie et la roche du Maroc).

Les concentrations des métaux Cu, Cd, Zn dans les solutions contaminées, indiquées pour chaque type de roche sont obtenues respectivement à partir des masses des sels:  $CuSO_4, 5H_2O$ ,  $3CdSO_4, 8H_2O$  et  $ZnSO_4, 7H_2O$ , calculées pour 1litre de solution principale de  $H_3PO_4$  dilué (1M) :

$$M_{sel} \quad \rightarrow \quad M_{métaux}$$

$$m_{sel} \quad \rightarrow \quad m_{métaux}$$

Donc :

$$m_{sel} = M_{sel}.m_{métal} / M_{métal} \quad (4.11)$$

Avec :  $m_{sel}, m_{métaux}$  les Masses de sel ajouté et de métal voulu respectivement [mg] ;  $M_{métaux}, M_{sel}$  les Masses molaire du métal et de sel [g/ mol].

Agiter pendant quelques minutes les solutions obtenues pour assurer l'homogénéité.

### 4.2 Protocol expérimental

Notre étude expérimentale est basée sur la purification des solutions contaminées ayants des concentrations en constituants semblables à la roche d'Algérie, sauf dans le cas de l'influence des types de roches.

Dans notre travail on a suivi la méthode :

1. Mélanger une quantité de 0.05 g du support avec un volume de 100 ml de la solution à traitée, (rapport solide -liquide  $r_{sl} = 0.5$  g/l), sauf indication contraire ;
2. Mettre sous agitation la solution contaminée à la température ambiante (sauf indication contraire) et avec une vitesse de 500 tr/mn pendant 120 min (sauf indication contraire) ; (la marque d'agitateur magnétique est IKAMAG-RCT-).

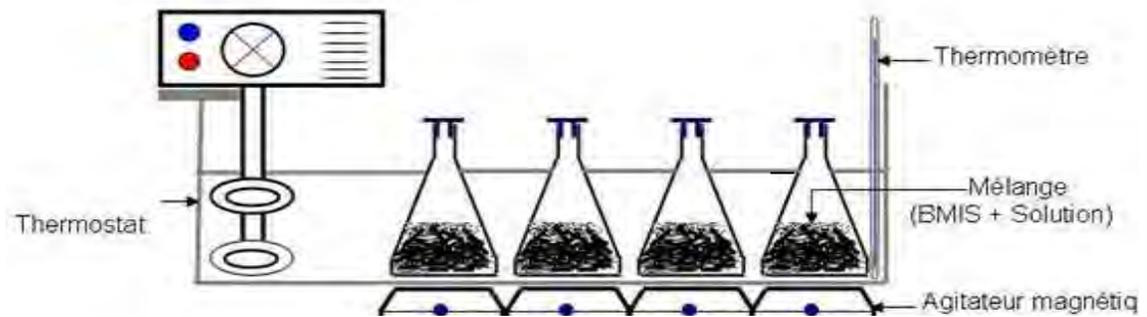
Pour étudier l'effet de température, les expériences sont faites à l'aide d'un agitateur spécifique à sonde de marque (STUART) où la température est fixée automatiquement tout au long de l'expérience.

3. Filtration de la solution avec des Filtre Millipore 0,2  $\mu\text{m}$  ou des papiers filtres;
4. Faire des dilutions selon la gamme de détection de chaque élément (intervalle de concentration des courbes d'étalonnage de chaque élément) :

Chaque échantillon est séparé en 4 tubes pour faciliter la dilution des 4 éléments (chaque solution de tube est diluée pour un seul élément indépendamment des autres impuretés)

5. L'analyse ou le dosage du filtrat est faite par absorption atomique (de marque RAYLEIGH –WFX-130- A A SPECTROPHOTOMETER) de quatre lampes à cathode (pour les métaux lourds) et la spectrophotométrie UV-Visible (de marque SHIMADZU UV-160A) double faisceau (pour la matière organique DBP)
6. Détermination de la capacité d'adsorption et du rendement.

Cette étude est menée relativement à l'effet de paramètres tels que le temps de contact, le rapport solide/liquide, la vitesse d'agitation, la nature de support, les types de roches, les isothermes, la sélectivité de l'adsorption. Afin d'obtenir l'optimum de chaque paramètre, on fait varier ces derniers, et fixer tous les autres.



**Figure (4.1) Montage expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption en réacteur batch.**

### 4.3 Détermination de la porosité et la densité des adsorbants

D'un autre part pour calculer les coefficients de diffusion interne et externe, et le coefficient de transfert de matière, nous avons déterminé expérimentalement la porosité des adsorbants. Dans une éprouvette de volume totale  $V_t$  et remplie d'une masse « m » de l'adsorbant, on a ajouté successivement de l'eau est équivalent à celui des vides qui existent entre les particules de l'adsorbant «  $V_{eau}$  » [1].

On a utilisé ces valeurs pour calculer la porosité  $\phi$  à partir de la relation suivante [85]:

$$\phi = V_{eau} / V_t \quad (4.12)$$

De la même façon, on a pu calculer la densité de l'adsorbant par la relation [85]:

$$d_a = m / (V_t - V_{eau}) \quad (4.13)$$

**Tableau 4.2 : Résultats des essais**

<b>Adsorbant</b>	$\phi = V_{eau} / V_t$	$d_a = m / (V_t - V_{eau})$ (g/ml)
<b>CAI</b>	0.42	0.75
<b>CNO</b>	0.45	0.85
<b>Bentonite</b>	0.81	1.03

#### 4.4 La longueur d'onde du DBP

Avant d'effectuer l'analyse des filtrats par UV-Visible, on doit trouver la longueur d'onde de détection du DBP.

Pour cela on a fait le balayage dans le domaine de longueur d'onde [200 nm - 800 nm], le pic obtenu correspond à  $\lambda_{\max} = 275$  nm.

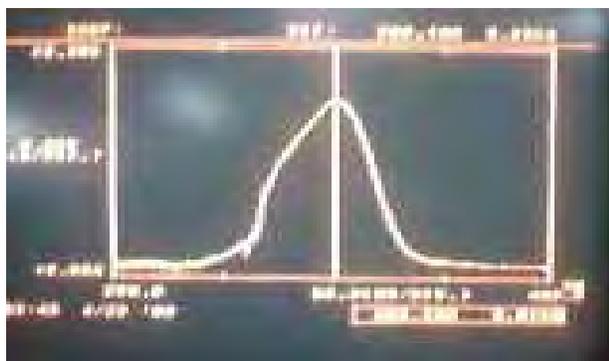


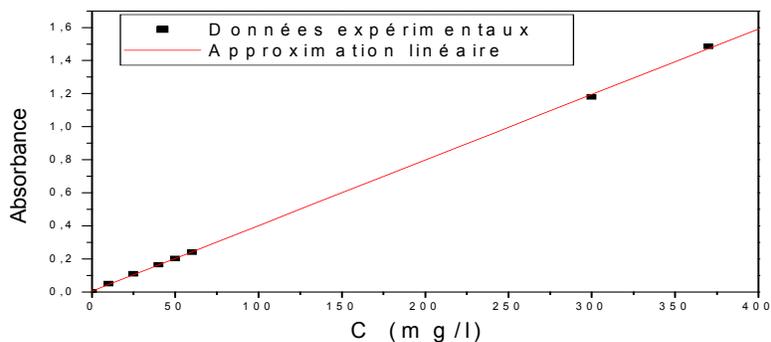
Figure (4.2) : Spectre d'absorbance du DBP à  $\lambda_{\max} = 275$  nm.

### 3-5 Courbes d'étalonnages

#### 4.5-1 Courbe d'étalonnage du DBP

Tableau 4.3 : Données analytiques de la courbe d'étalonnage de DBP.

$C_{DBP}$ [mg/l]	0	10	25	40	50	60	300	370
Absorbance	0	0.05	0.11	0.164	0.201	0.240	1.179	1.485



**Figure (4.3) Courbe d'étalonnage de (DBP) présent dans l'acide phosphorique**

#### 4.5-2 Courbes d'étalonnages des métaux lourds

**Tableau 4.4 : Données analytiques de la courbe d'étalonnage de Cu.**

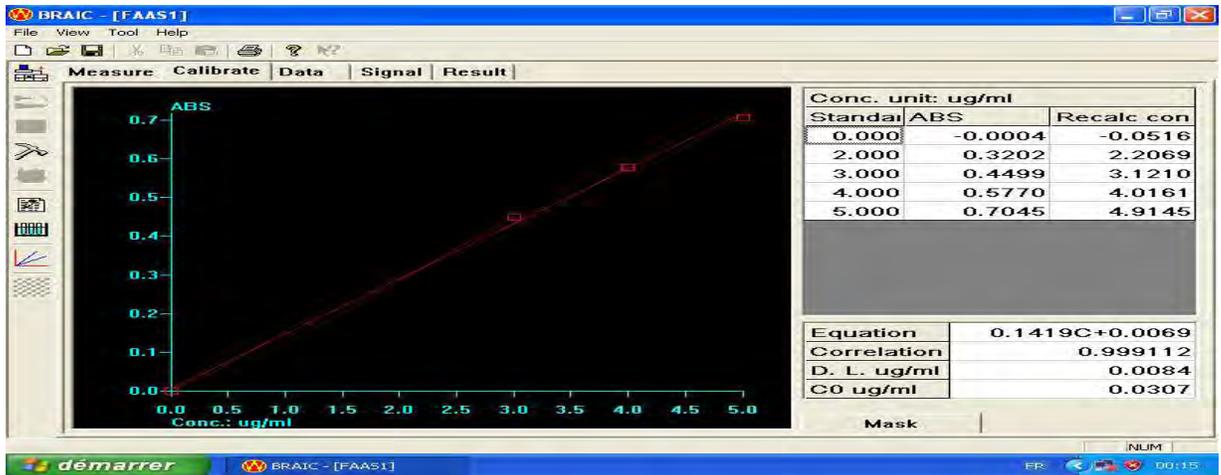
$C_{Cu} [mg/l]$	0	2	3	4	5
<i>Absorbance</i>	0	0.3202	0.4499	0.5770	0.7045

**Tableau 4.5 : Données analytiques de la courbe d'étalonnage de Cd**

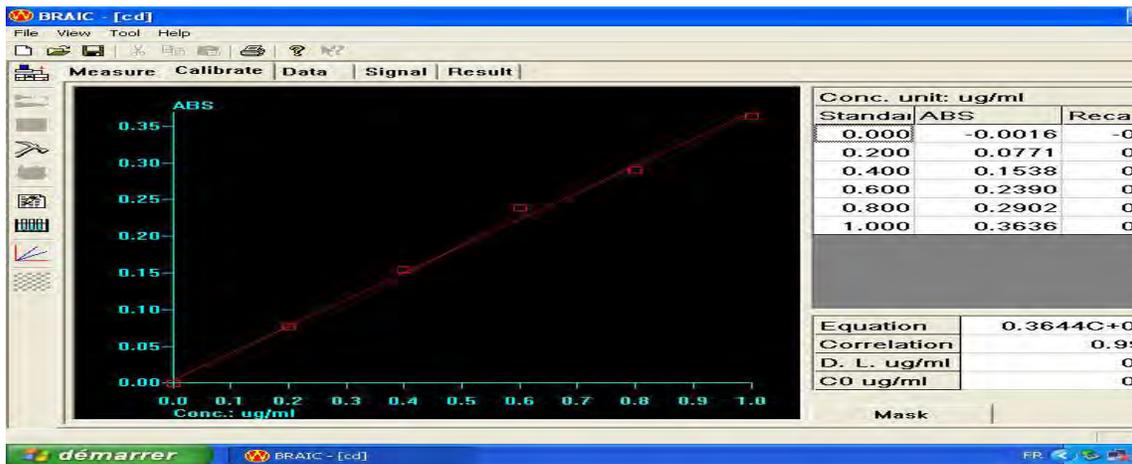
$C_{Cd} [mg/l]$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
<i>Absorbance</i>	0	0.0771	0.1538	0.2390	0.2902	0.3636

**Tableau 4.6 : Données analytiques de la courbe d'étalonnage de Zn.**

$C_{Zn} [mg/l]$	0	0.1	0.5	1
<i>Absorbance</i>	0	0.0156	0.0710	0.1460



(a)



(b)

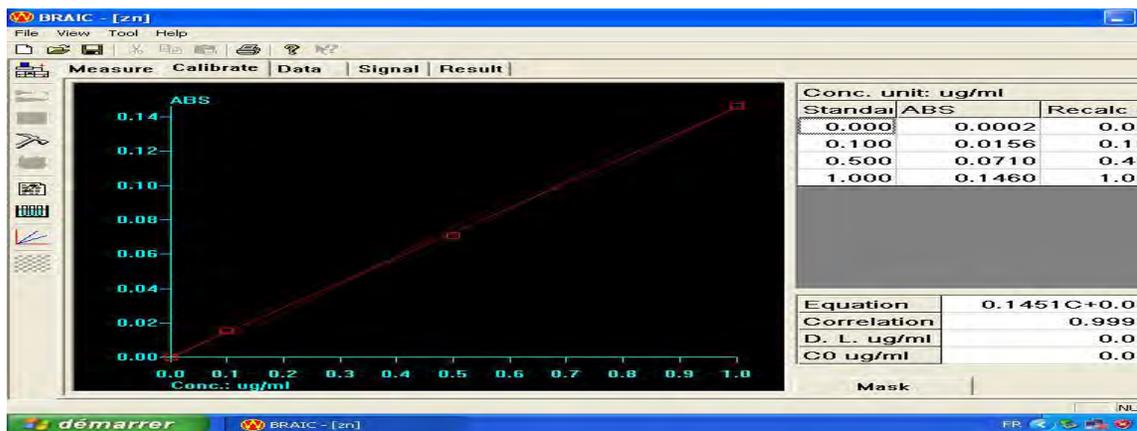


Figure (4.4) : Courbes d'étalonnages des éléments de (a) Cuivre, (b) Cadmium, (c) Zinc ; Présents dans l'acide phosphorique (1M).

## Annexe 5: Algorithmes des méthodes numériques utilisées

### 5.1 Méthode du point fixe

Soit  $g$  une fonction continue. Le nombre  $X$  est un point fixe de  $g$  si  $g(X) = X$

Géométriquement, un point fixe correspond à l'intersection du graphe de  $g$  avec la droite  $Y = X$ .

- **Algorithme du point fixe** [A 5.1].

Pour trouver un point fixe de la fonction  $g$  on peut procéder comme suit :

0- Donner une valeur initiale  $x_0$  et une tolérance  $\varepsilon$  .

1- Poser  $x_1 = g(x_0)$  et  $n = 1$ .

2- Tant que  $|X_{n+1} - X_n| > \varepsilon$  faire

$$X_{n+1} = g(X_n)$$

$$n \leftarrow n + 1.$$

3- Sinon la solution est  $X_{n+1}$ .

### 5.2 Méthode de Gauss Seidel

La méthode de Gauss-Seidel est une méthode itérative de résolution d'un système matriciel de la forme  $A.x = b$ . Pour cela, on utilise une suite  $x^{(k)}$  qui converge vers un point fixe  $x$ , solution du système d'équations linéaires.

En notant  $A = [a_{ij}]_{ij}$  et  $b = [b_i]_i$ , on construit la suite :

$$x_i^{(k)} = \frac{b_i - \sum_{j < i} a_{ij} \cdot x_j^{(k)} - \sum_{j > i} a_{ij} \cdot x_j^{(k-1)}}{a_{ii}} \quad (5.1)$$

Ce qui revient, en décomposant  $A$  en matrices triangulaires :

$$x^{(k)} = (D - L)^{-1}(Ux^{(k-1)} + b) \quad (5.2)$$

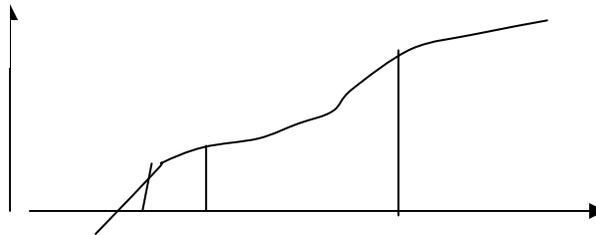
Où  $D$  est la partie diagonale de  $A$ ,  $-L$  sa partie triangle inférieure et  $-U$  sa partie triangle supérieure:  $A = D - L - U$  [A5.1].

### 5.3 Méthode des Trapèzes

Soit à calculer l'intégrale définie : [A5.2].

$$I = \int_a^b f(x).dx \quad (5.3)$$

Pour calculer cette aire, nous proposons la méthode des Trapèzes.



**Figure (5.1) Présentation d'une intégrale définie d'une fonction quelconque [A5.2].**

Dans un repère cartésien, c'est l'aire comprise entre l'axe des abscisses des x, la droite x=a, la dite x=b et la fonction f(x).

On divise la surface I en N trapèze (N nombre élevé. Le segment [a,b] est ainsi divisé en N partie de longueur :

I= somme des surfaces des N trapèzes.

$$I = \frac{f(a) + f(a+h)}{2} \cdot h + \frac{f(a+h) + f(a+2h)}{2} \cdot h + \dots + \frac{f(a+(n-1)h) + f(a+nh)}{2} \cdot h \quad (5.4)$$

$$I = \frac{h}{2} (f(a) + 2f(a+h) + \dots + 2f(a+(n-1)h) + f(b)) \quad (5.5)$$

Avec :

$$f(a+nh) = f(b), \quad f(a) + f(b) + 2 \sum_{k=1}^{n-1} f(a+k.h) \quad (5.6)$$

### 5.4 Références

[A5.1] M.Boumahrat et A.Gourdin, Méthodes numériques appliquées, Seconde Edition, Paris, 1968.

[A5.2] R.Khima, Applications mathématiques par le basic et le fortran, Edition Office des publications universitaires, Alger ; 1992.

## Annexe 6

### Discrétisation des équations différentielles

#### 6.1 Discrétisation des équations différentielles de transport :

Notre model mathématique déjà présenté dans le chapitre (VII) est discrétisé à l'aide de la méthode des différences finis.

L'équation de transport d'une entité physique quelconque  $\Phi$  eut se mettre sous la forme générale suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial \Phi}{\partial t}}_1 + u \underbrace{\frac{\partial \Phi}{\partial x}}_2 + V \underbrace{\frac{\partial \Phi}{\partial y}}_3 = A \underbrace{\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right)}_4 + S_\Phi \quad (6.1)$$

Dans cette expression la signification des termes 1, 2, 3, et 4 est :

Terme 1 : taux de variation de  $\Phi$  par rapport aux temps

Terme 2 : transport de  $\Phi$  par convection

Terme 3 : transport de  $\Phi$  par diffusion

Terme 4 : terme source

Avec :

A : représente un coefficient du terme de diffusion,  $S_\Phi$  = représente un coefficient du terme source

#### 6.1.1 Expression des différences dérivées :

Le développement de Taylor d'une fonction  $\Phi$  autour d'un point  $X_0$  s'écrit [A6.1]:

$$\Phi(x + x_0, y_0) = \Phi(x_0, y_0) + \Delta x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \dots \quad (6.2)$$

$$\Phi(x - x_0, y_0) = \Phi(x_0, y_0) - \Delta x \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - \dots \quad (6.3)$$

En utilisant ces deux formules on obtient :

- La dérivée première :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{\Phi_{i+1,j}^{n+1} - \Phi_{i-1,j}^{n+1}}{2\Delta x} \quad (6.4)$$

- La dérivée seconde :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\Phi_{i+1,j}^{n+1} - 2\Phi_{i,j}^{n+1} + \Phi_{i-1,j}^{n+1}}{\Delta x^2} \quad (6.5)$$

- La dérivée par rapport aux temps :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\Phi_{i,j}^{n+1} - \Phi_{i,j}^n}{\Delta t} \quad (6.6)$$

## 6.1.2 Les schémas de discrétisation

### 6.1.2a Méthode explicite

La discrétisation explicite de l'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\Phi_{i,j}^{n+1} - \Phi_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{\Phi_{i+1,j}^n - 2\Phi_{i,j}^n + \Phi_{i-1,j}^n}{(\Delta x)^2} \quad (6.7)$$

Où l'indice indique le nœud et l'exposant l'intervalle de temps, en introduisant sera le paramètre :

$$\lambda = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (6.8)$$

La méthode explicite converge si :

$$\lambda = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (6.9)$$

### 6.1.2b Méthode implicite

La méthode implicite dont le schéma est :

$$\frac{\Phi_{i,j}^{n+1} - \Phi_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{\Phi_{i+1,j}^{n+1} - 2\Phi_{i,j}^{n+1} + \Phi_{i-1,j}^{n+1}}{(\Delta x)^2} \quad (6.10)$$

Est inconditionnellement stable [A6.1].

### 6.1.2c La stabilité d'un schéma numérique

Un schéma numérique est dit convergent quand la différence entre la solution numérique et la solution exacte tend vers zéro à mesure que la distance entre nœuds et le pas de temps tendent vers zéro. Pour une équation aux dérivées partielles linéaire, la stabilité d'un schéma numérique est une condition nécessaire et suffisante pour assurer la convergence si le schéma est consistant (un concept qui sera précisé plus loin). La stabilité d'un schéma numérique implique que la solution sera bornée lorsque  $\Delta t$  tend vers 0. Le principe de l'analyse de Von Neumann consiste à introduire une perturbation dans la solution ; si la perturbation s'amplifie, le schéma est dit instable. Dans le cas contraire, pour l'amortissement de la perturbation quelque soit la valeur du pas de temps  $\Delta t$ , on peut prouver que le schéma est inconditionnellement stable. On admet que la

perturbation peut être développée en série de Fourier et que la contribution de chacune des deux variables indépendantes ( $x$  et  $t$ ) peut être séparée. la forme de la perturbation est :  $\psi(t) \cdot e^{j\beta x}$

Où  $j = \sqrt{-1}$  et  $\beta$  est une constante positive. Pour le schéma explicite, la discrétisation de l'équation de diffusion transitoire a été donnée ci-dessus. En introduisant la perturbation dans la discrétisation on obtient, en posant  $\theta_i^n = \psi(t) \cdot e^{j\beta x}$

$$\frac{\psi(t+\Delta t) - \psi(t)}{\Delta t} \cdot e^{j\beta x} = \frac{\psi(t)}{(\Delta x)^2} \cdot [e^{j\beta(x-\Delta x)} - 2e^{j\beta x} + e^{j\beta(x+\Delta x)}] \quad (6.11)$$

Et, après simplification algébrique

$$\psi(t + \Delta t) - \psi(t) = \psi(t) (1 - 4\lambda \sin^2 \frac{\beta \Delta x}{2}) \quad (6.12)$$

Puisque  $\psi(0) = 1$ , on montre que :

$$\psi(t) = (1 - 4\lambda \sin^2 \frac{\beta \Delta x}{2})^{t/\Delta t} \quad (6.13)$$

La stabilité du schéma est assurée si la grandeur  $\psi(t)$  reste bornée pour  $\lambda \leq (1/2)$

Une méthode analogue consiste à définir un facteur d'amplification  $\xi$  :

$$\xi = \frac{\psi(t+\Delta t)}{\psi(t)} = 1 - 4\lambda \sin^2 \frac{\beta \Delta x}{2} \quad (6.14)$$

la condition de stabilité est  $|\xi| \leq 1$ . en effet, lors de la résolution de cet exemple par la méthode explicite, un choix de  $\lambda > (1/2)$  conduit à l'obtention de valeurs de la température adimensionnelle négatives ou supérieures à 1, les températures augmentent à chaque pas de temps jusqu'à l'arrêt de l'ordinateur avec un message d'erreur. par contre, pour  $\lambda \leq (1/2)$ , la température calculée à chaque nœud restera bornée (et proche de la solution réelle), on dit que le schéma est inconditionnellement stable [A6.1]

## 6.2 Références

[A6.1] E.Saadjian, phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, Polytechnique, ISBN 2.84054.057.6, 1998.

## Annexe 7

### Calcul du temps de contact

#### 7.1 Calcul du temps de contact

- Le calcul du temps de contact est donné par la relation suivante [A7.1]:

$$\tau = \int_{Y_0}^Y \frac{dY}{X(1-Y) - RY(1-X)} \quad (7.1)$$

La résolution de cette intégrale est donnée par :

X et Y étant liés par l'équation :

$$X = 1 + T(\alpha_0 - Y)$$

$$Y = \frac{T.Y_0 - X + 1}{T} \quad (7.2)$$

En dérivant l'équation (7.2) :

$$\frac{dY}{dX} = -\frac{1}{T} \Rightarrow dY = -\frac{dX}{T} \quad (7.3)$$

En utilisant des conditions aux limites :

$$\text{Pour } Y = Y_0 \Rightarrow X = 1 + T(\alpha_0 - Y_0)$$

$$\Leftrightarrow X = 1$$

$$\text{Pour } Y = Y \Rightarrow X = 1 + T(\alpha_0 - Y)$$

En remplaçant l'équation (7.3) dans (7.1) on obtient :

$$\tau = \int_1^X \frac{-\frac{dX}{T}}{X \left(1 - \left(\frac{TY_0 - X + 1}{T}\right)\right) - R \left(\frac{TY_0 - X + 1}{T}\right)(1 - X)} \quad (7.4)$$

$$\tau = \int_1^X \frac{-dX}{(R-1)X^2 + (TY_0 - T - 2R + 1 - RTY_0)X + R(TY_0 + 1)} \quad (7.5)$$

Le réarrangement de l'équation (7.5) donne :

$$\tau = \int_1^X \frac{dX}{(R-1)X^2 + (TY_0 - T - 2R + 1 - RTY_0)X + R(TY_0 + 1)} \quad (7.6)$$

Posons :

$$q = R - 1 \quad (7.7)$$

$$p = (1 - R)(TY_0 + 1) - T - R = TY_0 - T - 2R + 1 - RTY_0 \quad (7.8)$$

$$b = R(TY_0 + 1) \quad (7.9)$$

En substituant  $q$ ,  $p$ ,  $b$  par ses formules dans l'équation (7.6) on obtient :

$$\tau = \int_1^X \frac{dX}{qX^2 + pX + b} \quad (7.10)$$

L'équation (7.9) peut s'écrire comme suit :

$$\int_1^X \frac{dX}{qX^2 + pX + b} = \int_1^X \frac{\frac{1}{q}dX}{X^2 + \frac{p}{q}X + \frac{b}{q}} \quad (7.11)$$

D'où le déterminant de l'équation du deuxième degré est :

$$\Delta = \frac{p^2}{q^2} - 4\frac{b}{q} = \frac{p^2}{q^2} - 4\frac{bq}{q^2} \quad (7.12)$$

$$\sqrt{\Delta} = \frac{\sqrt{p^2 - 4bq}}{q} = \frac{a}{q} \quad (7.13)$$

Avec  $\sqrt{p^2 - 4bq} = a$  donc on a deux solutions  $X_1, X_2$

$$X_1 = \frac{-\frac{p}{q} - \frac{a}{q}}{2} = \frac{-p - a}{2q}$$

$$X_2 = \frac{-\frac{p}{q} + \frac{a}{q}}{2} = \frac{a - p}{2q}$$

En Remplaçant l'équation du deuxième degré par ces solutions dans la formule de  $\tau$  on trouve :

$$\tau = \int_1^X \frac{\frac{1}{q} dX}{\left(X + \frac{p+a}{2q}\right)\left(X - \frac{a-p}{2q}\right)} \quad (7.14)$$

A fin de simplifier la résolution d'intégrale on peut écrire :

$$\frac{\frac{1}{q}}{\left(X + \frac{p+a}{2q}\right)\left(X - \frac{a-p}{2q}\right)} = \frac{4q}{(2qX + p + a)(2qX + p - a)} \quad (7.15)$$

L'équation (7.15) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{4q}{(2qX + p + a)(2qX + p + a)} = \frac{\alpha}{2qX + p + a} + \frac{\beta}{2qX + p - a} \quad (7.16)$$

$$\frac{4q}{(2qX + p + a)(2qX + p + a)} = \frac{(\alpha + \beta)2qX + \beta(p + a) + \alpha(p - a)}{(2qX + p + a)(2qX + p - a)} \quad (7.17)$$

Ce qui donne :

$$\begin{cases} \alpha + \beta = 0 \Rightarrow \alpha = -\beta \\ \beta(p + a) + \alpha(p - a) = 4q \end{cases} \quad (7.18)$$

$$\begin{cases} \beta = \frac{2q}{a} \\ \alpha = \frac{-2q}{a} \end{cases} \quad (7.19)$$

$$\tau = \frac{1}{a} \int_1^X \left[ \left( \frac{2q}{2qX + p - a} \right) - \frac{2q}{2qX + p + a} \right] dX \quad (7.20)$$

$$\tau = \frac{1}{a} [\ln](2qX + p - a) - \ln[(2qX + p + a)]_1^X \quad (7.21)$$

## 7.2 Références

[A7.1] M. Hemati. Adsorption industrielle. INP, ENSIACET. A7



## Résumé

Le programme de travail s'est articulé autour de l'étude expérimentale et numérique de l'adsorption indépendante et compétitive pour l'élimination des cations du ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ), et des matières organiques (Dibutyl phtalate – DBP) présents dans l'acide phosphorique en utilisant plusieurs adsorbants (bentonite, charbon actif industriel (CAI), charbon issu des noyaux d'olive (CNO)), en montrant l'effet de plusieurs paramètres sur cette rétention tels que : l'effet du temps de contact, vitesse d'agitation, concentration initiale du polluant (composition des roches de phosphate dans le cas d'adsorption compétitive), pH du milieu, rapport solide/liquide, température, sélectivité d'adsorption, et l'effet de la nature des adsorbants. L'étude cinétique, thermodynamique, les isothermes d'équilibre, et la caractérisation des supports, sont encore présentées.

Une étude numérique de l'adsorption des mêmes systèmes a aussi été présentée pour calculer le coefficient de transfert de masse ( $K_f$ ) et le coefficient de diffusion ( $D_s$ ), par deux méthodes: la première est basée sur des applications directes des corrélations de diffusion microporeuse, et celle de Sherwood, utilisant une simple méthode numérique du point fixe, et la deuxième sur la comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux trouvés par la résolution d'un système d'équations différentielles régissant ce phénomène, et qui ont été discrétisées par la méthode des différences finies en utilisant le schéma explicite ou les conditions de stabilité ont été vérifiées. Un code de calcul en langage FORTRAN a été développé pour déterminer la structure de diffusion des solutions contaminées dans les pores des particules d'adsorbants. Afin de vérifier la précision de ce code de calcul nous l'avons d'abord validé aux résultats obtenus dans la littérature, dans les mêmes conditions. La comparaison a montré qu'il y a une erreur de 1.49 %, confirmant la validité du modèle.

Un Logiciel (convective adsorption, désorption) a été utilisé dans ce travail afin d'avoir le nombre de Biot et le coefficient de diffusion et aussi mener une étude thermique.

D'un autre côté une comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques a pu être faite, cela en faisant des bilans de matières sur le réacteur batch et en développant un programme FORTRAN qui calcule et estime la concentration finale, le temps de contact, et le rendement de l'opération. En premier lieu la précision de ce programme a été vérifiée par le biais des résultats obtenus dans la littérature, dans les mêmes conditions et pour les mêmes systèmes étudiés.

**Mots clés :** Purification de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ; Adsorption ; Cinétique, Diffusion superficielle ; Coefficient de transfert de masse ; Simulation appliquée aux phénomènes d'adsorption ; Stabilité des méthodes numériques.

## **Abstract**

The program was articulated around the experimental study of the independent and computational adsorption and the effect of several parameters on the elimination of copper, cadmium and zinc cations, and the organic matter present in the phosphoric acid by using bentonite, activated carbon and carbon of olives as supports. On the other hand the effect of several parameters such as: the effect of the time (kinetic) of contact, speed of excitement, initial concentration of the pollutant, Solid report / liquid, temperature, the isotherms, on the retention capacity of these solid supports, was also investigated. At selected best parameters for better capacity we calculated the capacity of purification for the different supports, the sawdust and the waste of cereal. The kinetic study and the thermodynamics of the retention of present pollutants in the phosphoric acid were also presented.

A numerical study of the adsorption of the same systems was also carried out to calculate the mass transfer coefficient ( $K_f$ ) and the diffusion coefficient ( $DS$ ), by two methods: The first is based on direct application of correlations such that of Sherwood, using a simple numerical method of fixed point and the second based on the comparison between the experimental results and those found by solving a system of the governing differential equations, after a discretization by means of finite difference method using the explicit scheme where the conditions of stability were verified. A computer code in FORTRAN was developed to determine the distribution structure of contaminated solutions in the pores of the adsorbent particles. For the purpose to verify the accuracy of the computer code, the results were first validated by comparison with values reported in the literature, under the same conditions. The comparison showed an error of 1.49% which is encouraging.

A software (convective adsorption, desorption) was used in this work to get the Biot number and the diffusion coefficient and to carry out a thermal study.

In order to assess the code reliability, the obtained results were compared to the values reported in the literature and a maximum deviation of 1.49 per cent was shown.

The application of the program code for the case of the adsorption of copper, cadmium and zinc onto the two supports, using the obtained experimental data enabled the calculation of the superficial intraparticule diffusion coefficient ( $D_s$ ), as well as the mass transfer coefficient ( $K_f$ ).

### ***Keywords:***

Purification of  $H_3PO_4$ , Adsorption, Kinetics, Diffusion superficial mass transfer coefficient, Simulation applied to adsorption phenomena, stability of numerical methods

---

## ملخص

برنامج العمل يحتوي على الدراسة التجريبية لأثر الادمصاص المنفرد و المجتمع على عملية الادمصاص لنزع ايونات النحاس, الكاديوم, الزنك و كذا المواد المعدنية المحتواة في حمض الفوسفوريك باستعمال عدة مواد (مادة الكلس, الفحم المثار بالحرارة و الفحم الناتج عن علف الزيتون). و من جهة أخرى دراسة تأثير عدة عوامل على الادمصاص مثل تأثير العامل الزمني, سرعة الدوران, التركيز الابتدائي للمحلول الأولي, تركيز المادة المدمصة, درجة الحرارة ... الخ.

من أجل تحديد أهم العوامل لادمصاص نوعي قمنا بحساب مردود التصفية من بين مواد الادمصاص . الدراسة الحركية و الترموديناميكية و كذا تحليل المواد المدمصة قد عولجت و قدمت في البحث.

من جهة أخرى نقدم دراسة حسابية لظاهرة ادمصاص الايونات اعتمادا على عدة طرق بعضها مباشرة ( تطبيق مباشر لمعادلات و برنامج خاص) و الأخرى بحل معادلات تفاضلية بطريقة التباينات المنتهية أين تم مراعاة شروط استقرار هذه الطريقة و حلت بطريقة قوس سيدل باستعمال برنامج بلغة فورتران.

هذه الطرق مكنتنا لمعرفة معامل الانتشار السطحي (  $D_S$  ) و معامل انتقال المادة (  $K_F$  ) للمحاليل من أجل تفقد مدى صلاحية البرنامج استعملناه ابتدائيا لمقارنة نتائجه مع نتائج ( [51]ROY.D ) بإدخال معطيات هذا الأخير في البرنامج و النتيجة اعطت خطأ طفيف يقدر ب 1.49%

تطبيق البرنامج بإدخال المعطيات التجريبية الناتجة لادمصاص الايونات باستعمال المواد الثلاثة سمحت لنا بإيجاد معامل الانتشار السطحي (  $D_S$  ) و معامل انتقال المادة (  $K_F$  ) للمحاليل الخاصة بعملية الادمصاص لنزع ايونات النحاس, الكاديوم, الزنك و كذا المواد المعدنية المحتواة في حمض الفوسفوريك.

برنامج خاص ( convective adsorption, desorption )

قد استعمل من أجل الحصول على عامل بيوت و عامل التدفق متبوع بدراسة حرارية

هذا العمل يقدم أيضا عدة دراسات حسابية تخص عملية الادمصاص ( حساب و تقدير احتمالي لزمن نهاية

الادمصاص, التركيز النهائي, معامل التوزيع )

## الكلمات المفتاحية

تصفية حمض الفوسفوريك- الادمصاص-التغير الحركي- الانتشار السطحي-معامل انتقال المادة-الدراسة الحسابية لعملية الادمصاص-الطرق الحسابية.