

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie civil et d'Hydraulique  
Référence : ...../2020



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم الهندسة المدنية و الري  
المرجع...../2020

## Mémoire de Master

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique Urbaine

Thème

**Etude de la rétention des phosphates par adsorption  
sur la goethite et le chitosan**

Nom et Prénom de l'étudiant :  
GHELLOUDJ Boutheina

Encadreur : Pr. YUCEF Leila  
Co-Encadreur : YUCEF Soufiane

Année universitaire : 2019 - 2020

# Remerciements

*Je souhaite avant toute chose, remercier Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qui m'a donné pour terminer ce travail.*

*Mes plus vifs remerciements vont à ma promotrice Professeur L. Youcef et à mon co-promoteur Dr S. Youcef, pour avoir accepté d'encadrer ce mémoire, pour m'avoir guidé tout au long de cette année, pour leurs critiques et leurs conseils qui m'ont permis de réaliser ce travail.*

*Je tiens à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger mon travail.*

*Je témoigne ma reconnaissance à ma famille qui m'a soutenue tout au long de ces années d'études.*

# *Dédicace*

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*A ma raison de vivre mes parents (Taïer et Fatïma) qui me sont très chers et dont leur soutien m'a toujours aidé à réussir dans la vie. J'espère qu'ils sont fiers de moi et de mon travail, car je suis fierte d'avoir des tels parents.*

*A mon cher et mon seule frère Ala Eddïne.*

*A mes chères sœurs Amel, Nawel, Soumia et leurs enfants cilïne, Youcef et Rahïl.*

*A ma deuxième mère Boussaïd Majda.*

*A tous mes amis et mes collègues, surtout mes amis G.Abïr, N.Aymen , T.Romaïssa .*

*A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.*

*A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.*

## Résumé

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'élimination des phosphates par adsorption sur la goethite et le chitosan.

Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de phosphates en eau distillée. Les essais d'adsorption ont montré que la rétention de phosphate sur les deux adsorbants est un phénomène réversible. Le temps d'équilibre est moins court en présence de la goethite (30min) que en présence du chitosan (4 h) mais le chitosan est plus efficace (64,74 % ) que la goethite (52,25 % ) pour la rétention des ions phosphates. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption. La diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption par une double linéarité indiquant l'existence de deux étapes au cours de l'adsorption des phosphates. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en phosphates (1 à 20 mg/l). L'adsorption des phosphates suit les deux modèles de Langmuir et de Freundlich d'une façon satisfaisante. Les rendements sont améliorés avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,1 à 4 g/l).

**Mots clés :** Phosphates, goethite, chitosan, adsorption, modélisation.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار كفاءة إزالة الفوسفات عن طريق الامتزاز على القوتيت والشيتوزان. المحاليل المعالجة عبارة عن محاليل محطرة من الفوسفات المذاب في الماء المقطر. أظهرت اختبارات الامتزاز أن امتزاز الفوسفات على المادتين هو ظاهرة عكسية. تكون مدة التوازن أقصر في وجود القوتيت (30 دقيقة) منه في وجود الشيتوزان (4 ساعات) ولكن الشيتوزان أكثر فعالية (64.74%) من القوتيت (52.25%) للاحتفاظ بأيونات الفوسفات. النموذج الحركي من الدرجة الثانية هو أفضل نموذج يصف حركية الامتزاز. ويشارك الانتشار داخل الجسيمات في عملية الامتزاز بخطي مزدوج يشير إلى وجود مرحلتين أثناء امتزاز الفوسفات. تنخفض كفاءة العلاج مع زيادة التركيز الأولي للفوسفات (1 إلى 20 مغ / لتر). يتبع امتزاز الفوسفات كلا من نماذج لانجمير وفريوندليتش بطريقة جيدة. يتحسن المردود بزيادة كمية المادة المازة (0.1 إلى 4 غ / لتر).

**الكلمات المفتاحية:** الفوسفات ، القوتيت ، الشيتوزان ، الامتزاز ، النمذجة.

## Abstract

The aim of this study is to test the efficiency of phosphate removal by adsorption on goethite and chitosan.

The treated solutions are synthetic solutions of phosphates dissolved in distilled water. Adsorption tests have shown that phosphate retention on the two adsorbents is a reversible phenomenon. The equilibrium time is shorter in the presence of goethite (30 min) than in the presence of chitosan (4 h) but chitosan is more effective (64.74 %) than goethite (52.25 %) for the retention of phosphate ions. The pseudo-second order kinetic model is the best model describing the adsorption kinetics. Intra-particle diffusion is involved in the adsorption process by a double linearity indicating the existence of two stages during phosphate adsorption. The efficiency of the treatment decreases with the increase in the initial phosphate content (1 to 20 mg/l). Phosphates adsorption follows both Langmuir's and Freundlich's models in a satisfactory manner. Yields are improved with an increase in the dose of the adsorbent (0.1 to 4 g/l).

**Key words:** Phosphates, goethite, chitosan, adsorption, modelling.

# Sommaire

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| Liste des tableaux                 |   |
| Liste des figures                  |   |
| <b>Introduction générale</b> ..... | 1 |

## Partie I : Partie bibliographique

### Chapitre I : Les phosphates : Caractéristiques, présence, effet et législation

|  |    |
|--|----|
| I.1. Introduction. ....                                  | 3  |
| I.2. Caractéristiques chimiques des phosphates. ....     | 3  |
| I.2.1. Formes minérales oxydées du phosphore. ....       | 3  |
| I.2.2. Formes organiques du phosphore. ....              | 4  |
| I.3. Utilisations des phosphates. ....                   | 5  |
| I.4. Les sources de phosphore. ....                      | 5  |
| I.4.1. Principales sources naturelles de phosphore. .... | 5  |
| I.4.2. Principales sources humaines de phosphore.....    | 6  |
| I.5. Cycle du phosphore dans l'environnement. ....       | 6  |
| I.6. Le phosphore dans le milieu aquatique. ....         | 7  |
| I.7. Le phosphore dans les eaux résiduaires. ....        | 8  |
| I.8. Impact sur la santé. ....                           | 8  |
| I.9. Impact sur l'environnement. ....                    | 9  |
| I.10 Réglementation et recommandation actuelle. ....     | 10 |
| I.11. Conclusion. ....                                   | 11 |

### Chapitre II : Théorie de l'adsorption

|  |    |
|--|----|
| II.1. Introduction.....                              | 12 |
| II.2. Généralités sur l'adsorption.....              | 12 |
| II.2.1. Description du phénomène d'adsorption.....   | 12 |
| II.2.2.Types de l'adsorption.....                    | 13 |
| II.2.2.1.Adsorption physique (ou physisorption)..... | 13 |

|   |    |
|---|----|
| II.2.2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....                                       | 13 |
| II.2.3. Étapes de l'adsorption.....   | 14 |
| II.2.4. Cinétique d'adsorption et modélisation.....   | 15 |
| II.2.4.1. Model pseudo-premier ordre.....   | 16 |
| II.2.4.2. Model pseudo-second ordre.....  | 17 |
| II.2.4.3. Model de diffusion intra-particulaire.....  | 17 |
| II.2.5. Facteurs affectant l'adsorption.....  | 18 |
| II.2.6. Isothermes d'adsorption.....  | 19 |
| II.2.6.1. Notation et types d'isotherme d'adsorption.....                                   | 20 |
| II.2.6.2. Modèles des isothermes d'adsorption.....  | 21 |
| II.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir.....  | 21 |
| II.2.6.2.2. Isotherme de Freundlich.....  | 22 |
| II.2.7. Analyse de régression non linéaire.....   | 23 |
| II.2.8. Analyse de la fonction d'erreur.....  | 24 |
| II.3. Résultats des travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates sur la goethite..... | 25 |
| II.3.1. Propriétés de la goethite.....  | 25 |
| II.3.2. Résultats de travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates.....                | 26 |
| II.4. Résultats des travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates sur le chitosan..... | 27 |
| II.4.1. Propriété du chitosan.....  | 27 |
| II.4.2. Résultats de travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates.....                | 27 |
| II.5. Conclusion.....   | 28 |

## **Partie II : Partie expérimentale**

### **Chapitre I : Matériel et méthodes**

|   |    |
|---|----|
| I.1. Introduction.....                                  | 29 |
| I.2. Préparation de la solution mère de phosphates..... | 29 |
| I.3. Dosage des phosphates.....                         | 29 |
| I.4. Mesure du pH.....                                  | 31 |
| I.5. Adsorbants utilisés.....                           | 31 |
| I.6. Description des essais d'adsorption.....           | 32 |
| I.7. Conclusion.....                                    | 33 |

## Chapitre II : Résultats des essais d'adsorption

|   |    |
|---|----|
| II.1. Introduction. ....  | 34 |
| II.2. Résultats et discussion.....                                  | 34 |
| II.2.1. Cinétique d'adsorption.....                                 | 34 |
| II.2.1.1. Mécanismes de rétention en présence de la goethite. ....  | 35 |
| II.2.1.2. Mécanismes de rétention en présence de chitosan. ....     | 36 |
| II.2. 2. Modélisation de la cinétique d'adsorption. ....            | 37 |
| II.2.2.1. Modèles pseudo-premier ordre et pseudo second ordre. .... | 37 |
| II.2.2.2. Diffusion intra-particule. ....                           | 39 |
| II.2. 3. Effet de la teneur initiale en phosphates. ....            | 41 |
| II.2. 4. Isothermes d'adsorption.....                               | 42 |
| II.2. 5. Effet de la dose de la bentonite.....                      | 44 |
| II.3. Conclusion.....   | 45 |
| <b>Conclusion générale</b> .....                                    | 46 |
| <b>Références bibliographiques</b> .....                            | 48 |

Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau 1</b> : Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique<br>(Elabed, 2007). .....   | 14 |
| <b>Tableau 2</b> : Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage de phosphates en eau<br>distillé. ....   | 30 |
| <b>Tableau 3</b> : Paramètres des cinétiques d'adsorption des phosphates sur la goethite et<br>sur le chitosan. ....   | 38 |
| <b>Tableau 4</b> : Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption des<br>phosphates sur le chitosan et la goethite( $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ , dose de<br>l'adsorbant = 1 g/L). .... | 40 |
| <b>Tableau 5</b> : Paramètres des isothermes d'adsorption des phosphates sur le chitosan et<br>la goethite. ....   | 43 |

---

 Liste des figures
 

---



---

 Partie I : Partie bibliographique
 

---

## Chapitre I : Les phosphates : Caractéristiques, présence, effet et législation

|   |   |
|---|---|
| <b>Figure 1</b> : Présentation chimique du phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) . . . . .   | 3 |
| <b>Figure 2</b> : Distribution des différentes formes solubles du phosphore en fonction du pH (Hillel,1979). . . . .  | 4 |
| <b>Figure3</b> : Cycle de phosphore ( <a href="http://www.donnees.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lesessentiels/essentiels/fertilisation-phosphores.html">http://www.donnees.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lesessentiels/essentiels/fertilisation-phosphores.html</a> ) . . . . . | 7 |

## Chapitre II : Théorie de l'adsorption

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 4</b> : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide (Manceau et al, 2002) . . . . . | 12 |
| <b>Figure 5</b> : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Greanga, 2004). . . . .            | 15 |
| <b>Figure 6</b> : Différents formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998 ; Keller et Staudt, 2005). . . . .                | 20 |
| <b>Figure 7</b> : Modèle structural de la goethite d' après Calvet et al (2003) . . . . .                                   | 25 |

---

 Partie II : Partie expérimentale
 

---

## Chapitre I : Matériel et méthodes

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure8</b> : Spectrophotomètre utilisé pour le dosage de phosphates. . . . .                            | 30 |
| <b>Figure 9</b> : Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage des phosphates en UV (à 800 nm). . . . . | 30 |
| <b>Figure 10</b> : pH-mètre digital utilisé. . . . .  | 31 |
| <b>Figure 11</b> : Formule chimique et échantillon de la goethite utilisée. . . . .                         | 31 |
| <b>Figure 12</b> : Formule chimique et échantillon du chitosan utilisé . . . . .                            | 32 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 13 :</b> Suivi de la cinétique d'adsorption des phosphates. .... | 33 |
| <b>Figure 14 :</b> Système de filtration sous vide.. ....                  | 33 |

## Chapitre II : Résultats des essais d'adsorption

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 15 :</b> Evolution du rendement d'élimination des phosphates en fonction du temps d'agitation ( $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ , dose de l'adsorbant = 1 g/L).....  | 35 |
| <b>Figure 16 :</b> Phosphate ferrique ( $\text{FePO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ), forme de phosphate à la surface de la goethite supposée par <a href="#">Hamilton et al (2017)</a> . ....  | 36 |
| <b>Figure 17:</b> Exploitation des résultats cinétique selon les modèle pseudo premier ordre et pseudo second ordre. ....  | 38 |
| <b>Figure 18:</b> Présentation du modèle de la diffusion intra-particule de l'adsorption des phosphates sur la goethite et le chitosan ( $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ , dose de l'adsorbant = 1g/L).....  | 40 |
| <b>Figure 19 :</b> Evolution du rendement et de la capacité de rétention de la goethite et du chitosan en fonction de la teneur initiale en phosphates (Dose de l'adsorbant = 1 g/L, temps d'agitation–Goethite = 30 min, temps d'agitation-Chitosan = 4 heures).....  | 41 |
| <b>Figure 20:</b> Isothermes non linéaires de Langmuir et de Freundlich en utilisant le chitosan et la goethite comme adsorbant (Teneur initiale en phosphates = 1 – 20 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, temps d'agitation –Goethite = 30 min, temps d'agitation-Chitosan = 4 heures, $T = 24 \text{ }^\circ\text{C}$ )..... | 42 |
| <b>Figure 21 :</b> Variation du rendement d'élimination des phosphates en fonction de la dose de l'adsorbant (Temps d'agitation (Goethite)= 30 min, temps d'agitation(Chitosan) = 4 heures. ....   | 45 |

# Introduction générale

*Introduction générale*

## Introduction générale

Les ions phosphates  $\text{PO}_4^{3-}$  est une forme naturelle de phosphore (P). Ce dernier est un des éléments essentiels et des nutriments importants pour la croissance des organismes et le fonctionnement normal des écosystèmes. Cependant, son utilisation intensive dans l'agriculture et l'industrie comme engrais et détergent pose inévitablement de grandes quantités de déchets contenant du P et de nombreux problèmes de pollution, notamment l'eutrophisation qui peut entraîner la prolifération d'algues, la mort de poissons, la perte d'espèces aquatiques et l'infection de parasites (Sowmya et Meenakshi, 2013; Liu et Zhang, 2015).

Élimination de l'excès de phosphate des eaux de surface et des sources ponctuelles telles que les eaux usées et le ruissellement agricole, est essentiel pour contrôler l'eutrophisation. Les effluents biologiques et les eaux de ruissellement agricoles sont essentiels à la lutte contre l'eutrophisation (Conley et al., 2009, Holt, 200).

Au cours des dernières décennies, il existait différentes méthodes d'élimination des phosphates dans les eaux usées, notamment la précipitation chimique (Youcef et Achour, 2005), l'échange d'ions (Milmile, 2011), le traitement biologique (Bassin et al., 2012) et l'adsorption (Liu and Zhang., 2015). Les trois premières méthodes d'élimination des phosphates présentaient de nombreux problèmes, tels que l'instabilité, la sophistication du fonctionnement et la pollution secondaire.

Cependant, la méthode d'adsorption a été considérée comme la technique la plus prometteuse en raison de sa simplicité et de sa souplesse de conception, de sa facilité d'utilisation et de son rapport coût-efficacité (Liu and Zhang, 2015).

Divers adsorbants ont été mis au point et utilisés pour l'élimination des phosphates, y compris le charbon actif (Ouakouak et Youcef, 2016), les oxydes de fer (Hongshao et Stanforth, 2001; Ooi et al., 2017), les minéraux argileux (Shanableh et Elsergany, 201).

Le chitosane, présenté dans les coquilles des crustacés, est le deuxième polymère naturel en quantité après la cellulose (Liu and Zhang, 2015). En raison de ses nombreux avantages ou caractéristiques uniques, tels que sa facilité d'accès, son caractère non toxique, sa biocompatibilité, sa réactivité et son pouvoir adsorbant (Bhattacharjee et al., 2020), le chitosane et ses dérivés sont largement utilisés comme biosorbant, notamment pour éliminer les polluants des eaux usées (Liu and Zhang, 2015 ; Bhattacharjee et al., 2020).

La goethite est un hydroxyde de fer stable lorsqu'il est présent dans les sols, les sédiments et les eaux souterraines (Wu et al., 2019). Il a également une bonne capacité d'adsorption pour les phosphates (Hongshao et Stanforth, 2001; Ooi et al., 2017).

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités de l'élimination des phosphates des eaux par adsorption sur la goethite et le chitosan.

Cette étude se décompose en deux parties :

**La première partie** sera présentée en deux chapitres. Dans le premier chapitre On donnera un aperçu général sur les phosphates. On rappellera l'origine, les risques sanitaires, le phénomène d'eutrophisation, la législation et les divers remèdes. Les différents procédés de traitement seront abordés ; en insistant sur le procédé d'adsorption dans le deuxième chapitre.

**La deuxième partie** du mémoire concerne l'étude expérimentale. Cette partie sera présentée en deux chapitres. Dans le premier chapitre nous décrirons la procédure expérimentale suivie. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les résultats des essais d'adsorption des phosphates sur la goethite et le chitosan. L'influence de quelques paramètres réactionnels sera étudiée (cinétique d'adsorption, teneur initiale du polluant et dose de l'adsorbant).

# Partie bibliographique



# Chapitre I

*Chapitre I*

Les phosphates : Caractéristiques,

*Les phosphates : Caractéristiques,*

présence, effet et législation

*présence, effet et législation*

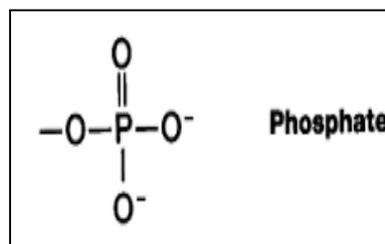
## I.1 Introduction

Les phosphates font partie des anions assimilables par le corps de l'être humain (Rodier, 1984). Quel que soit leur origine (domestique, industrielle ou agricole), leur présence dans les eaux à fortes concentration (teneurs supérieures à 0,2 mg/L) favorise le développement massive d'algues, lesquelles conduisent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau (Rodier, 1984 ; Kellil et Bensafia, 2003).

Dans ce chapitre on va donner un aperçu général sur les phosphates. Cet aperçu comprend leur caractéristiques chimiques, leur l'utilisation, leur sources dans l'environnement, leur effets sur la santé humaine ainsi que sur l'environnement. On présentera une idée sur le phénomène de l'eutrophisation des eaux ainsi que sur la réglementation et recommandation actuelle sur les phosphates.

## I.2 Caractéristiques chimiques des phosphates

L'ion phosphate (Figure 1) ou ortho phosphate est un anion poly atomique de formule chimique  $\text{PO}_4^{3-}$  et de masse moléculaire de 94,97g il se présente sous forme d'un tétraèdre dont les sommets sont formés par quatre atomes d'oxygène encadrent un atome de phosphore (AFNOR, 1990).

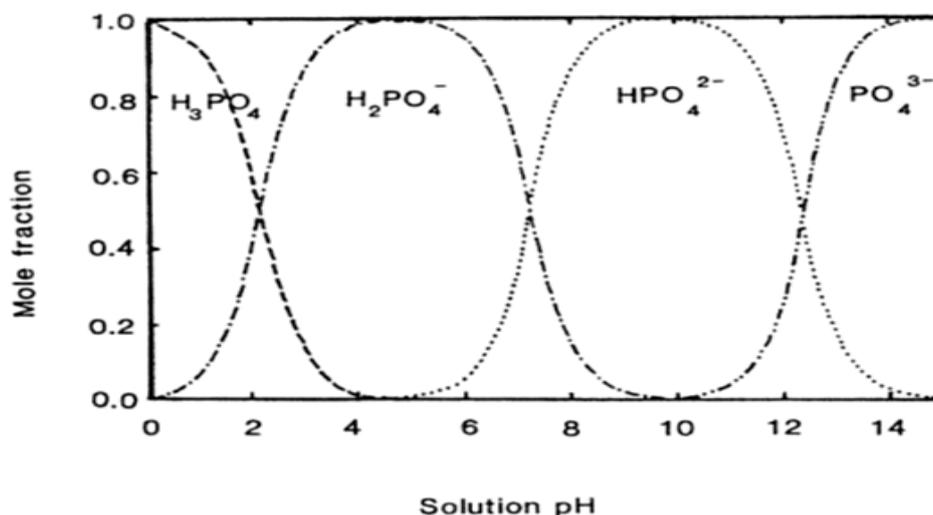


**Figure 1** : Présentation chimique du phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

### I.2.1 Formes minérales oxydées du phosphore

Les phosphates sont les oxydes de phosphore les plus connus. Ce sont les sels de l'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Cet acide peut s'ioniser selon le pH en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ( $\text{pK}_a = 2,1$ ),  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{pK}_a = 6,6$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\text{pK}_a = 12,4$ ).

Dans les eaux naturelles de pH compris entre 5 et 8, seules les formes  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $\text{HPO}_4^{2-}$  existent et également sous forme dissociée plus élevée,  $\text{PO}_4^{3-}$  (Rodier, 1984 ; Potelon et Zysman, 1998 ; Hillel, 1979) (Figure 2).



**Figure 2 :** Distribution des différentes formes solubles du phosphore en fonction du pH (Hillel, 1979).

Les polyphosphates sont des molécules comportant au moins deux unités phosphate. Leur formule chimique est  $\text{M}_n + 2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ .

Le pentoxyde de phosphore ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) est également intéressant à citer puisque les agronomes et les laboratoires d'analyse des sols expriment souvent le résultat de la mesure de phosphore dans les boues à partir de cet oxyde. Il se forme lorsque le phosphore est brûlé à l'air et il réagit très violemment avec l'eau pour donner l'acide phosphorique (Cemagref, 2004 ; Mihoub, 2012 ). La teneur en phosphate peut être exprimée en mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$  ou  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Potelon et Zysman, 1998) :

$$1\text{mg/L } \text{PO}_4^{3-} = 0,747 \text{ mg/L } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/L } \text{P}$$

### I.2.2 Formes organiques du phosphore

Le phosphore est un élément important de la vie. Il intervient dans le processus de synthèse des protéines, par sa présence dans les acides nucléiques tels l'ARN et l'ADN, et également dans le cycle de production d'énergie au sein de la cellule, par sa présence dans les molécules d'ADP et d'ATP. Chez les animaux, et en particulier dans le corps humain, on peut noter en plus la présence du phosphore dans les os, les dents, les nerfs, ... (Cemagref, 2004).

### I.3 Utilisations des phosphates

La production mondiale du phosphate a connu deux pics l'une en 1987-1988 et l'autre en 2008 avec plus de 160 millions de tonnes. Les plus grands producteurs mondiaux sont les Etats-Unis, le Maroc, la Chine et la Russie. Le prix de phosphate a commencé d'augmenter dans les dernières années, ce qui permet d'exploiter des gisements à faibles teneurs en  $P_2O_5$  (< 20%) et d'utiliser de nouvelles technologies.

Le phosphate représente aussi une source de certains d'autres éléments comme les terres rares et les éléments radioactifs. Ces éléments peuvent être récupérés comme des sous-produits lors de la fabrication de l'acide phosphorique.

L'utilisation des phosphates a été initialement associée au développement de l'agriculture qui est la plus grande consommatrice d'engrais phosphatés. En dehors du rôle fondamental du phosphore dans la production agricole, les 15% des phosphates d'usage non agricole sont utilisés dans la métallurgie (alliage), l'industrie chimique (pesticides, détergents), pétrolière (lubrifiant), alimentaire et pharmaceutique (Dassamiour, 2012).

Les emplois du phosphore sont nombreux. Une grande quantité de phosphore naturel est brûlée puis transformée en acide orthophosphorique, Les sels de cet acide ont des utilisations diverses :

- $NaH_2PO_4$ , est un composant des lessives avec phosphate (en mélange avec le bicarbonate de sodium) et intervient dans le traitement des eaux de chaudière pour éviter l'entartrage.
- $Na_3PO_4$  est un composant des produits de nettoyage des boiseries (Cemagref, 2004).

### I.4 Les sources de phosphore

Les sources de phosphores sont différentes et peuvent être naturelles ou anthropiques (MSEC, site web).

#### I.4.1 Principales sources naturelles de phosphore

- ❖ Certains types de roches qui s'érodent;
- ❖ Les eaux de ruissellement de leur bassin versant;
- ❖ Les déjections animales et la décomposition de la matière organique après la mort des organismes;
- ❖ La libération du phosphore emmagasiné dans les sédiments au fond du lac;
- ❖ Les barrages de castors (végétation + sol inondés).

#### I.4.2 Principales sources humaines de phosphore

- ❖ Les engrais utilisés pour les gazons et les plantes en bordure des lacs;
- ❖ Les rejets des installations septiques résidentielles conformes et non conformes ou défectueuses;
- ❖ L'utilisation de savons et détergents non biodégradables et avec phosphate;
- ❖ L'érosion des sols mis à nu et le manque de couvert végétal aux abords des lacs (artificialisation des rives, murs de béton, enrochements, mauvais aménagement des fossés de route);
- ❖ Le surdéveloppement.

#### I.5 Cycle du phosphore dans l'environnement

Le cycle du phosphore est unique parmi les cycles biogéochimiques majeurs en ce sens qu'il ne possède pas de phase gazeuse, du moins en quantité significative. Comme ce cycle s'effectue principalement entre les océans et les continents, il est qualifié de sédimentaire.

Naturellement, le phosphore se trouve sur Terre dans cinq sources primaires : les roches, les sols, la biosphère, les eaux continentales et océaniques (plus les sédiments). Le phosphore du sol, en l'absence d'apport anthropique, provient de l'altération des roches et notamment de la dissolution de l'apatite (Figure 3).

Ce cycle naturel est modifié sous l'action de l'homme. En effet, depuis le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, des gisements de phosphore sont exploités pour satisfaire les besoins industriels et agricoles (Blandine, 2003).

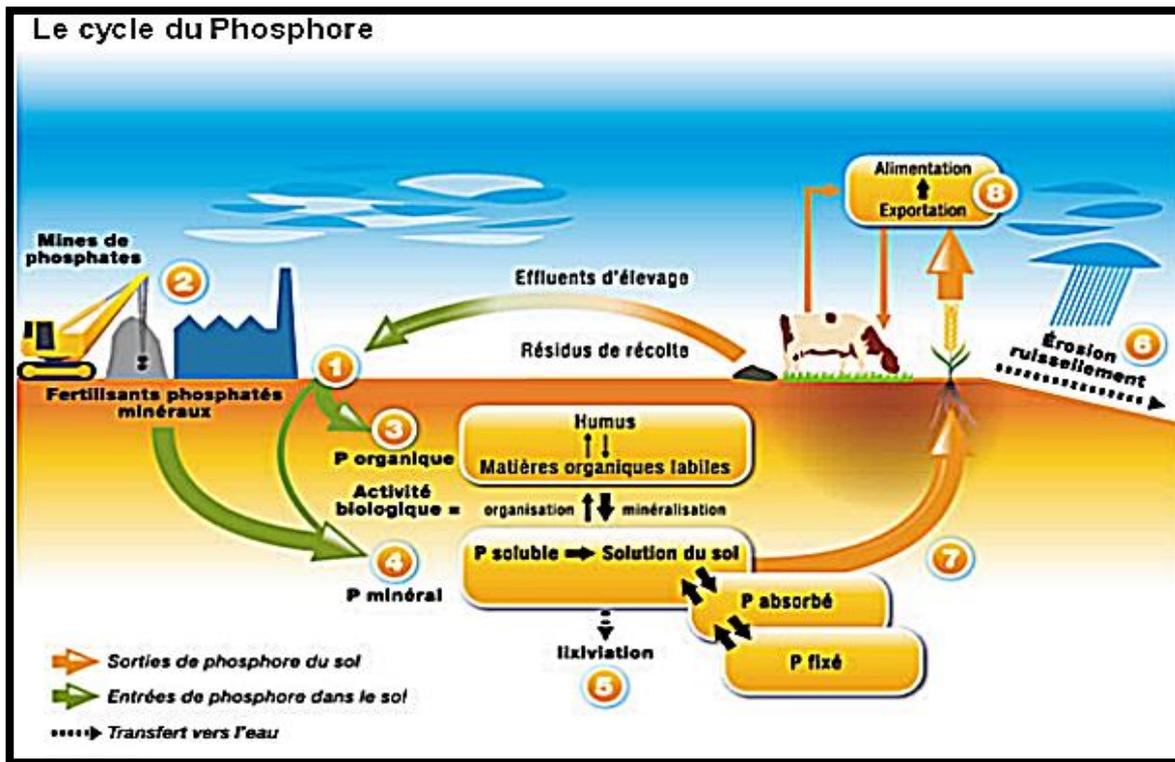


Figure 3 : Cycle de phosphore (<http://www.donnees.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lesessentiels/essentiels/fertilisation-phosphores.html>)

### I.6 Le phosphore dans le milieu aquatique

Le phosphore se trouve dans le milieu aquatique sous différentes phases particulières ou dissoutes, les formes particulières incluent le phosphore présent dans les organismes vivants, le phosphore adsorbé sur des complexes inorganiques tels que les argiles, les carbonates, et les hydroxydes de fer, ainsi que le phosphore adsorbé sur les particules organiques mortes. Le phosphore dissous est composé d'orthophosphates ( $H_nPO_4^{(3-n)-}$ , n allant de 0 à 3), de polyphosphates qui proviennent souvent des détergents synthétiques, ainsi que de colloïdes organiques. De toutes les formes, le phosphore inorganique soluble sous forme d'orthophosphates est le seul qui peut être assimilé par les organismes autotrophes comme les bactéries, les plantes et les algues (Chambers et al, 2001).

Plus de 90% du phosphore présent dans les milieux aquatiques se trouve sous forme organique, et environ 70% de celui-ci est sous forme particulières. Le phosphore inorganique soluble ne constitue donc qu'une faible partie du phosphore total présent dans les milieux aquatiques. Les orthophosphates sont utilisés très rapidement dans le milieu.

## I.7 Le phosphore dans les eaux résiduaires

L'origine du phosphore dans les eaux usées est multiple. Le phosphore provient :

- Du métabolisme humain : un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour. Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau ;
- Des produits lessiviels et de nettoyage : 1 à 2 grammes de P par jour et par habitation (en diminution) ;
- Des rejets industriels : les effluents d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laverie industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées. Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées ;
- Les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux usées. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau (Cemagref, 2004).

## I.8 Impact sur la santé

Le phosphore est un élément essentiel pour le métabolisme humain, dont les besoins quotidiens sont de l'ordre de 1 à 3 grammes, sa carence peut entraîner faiblesse, anorexie et douleurs osseuses (Rodier, 1984 ; Potelon et Zysman, 1998).

Il est un élément indispensable à la vie, il entre dans la composition des os, des dents, il est essentiel pour l'ADN, les nerfs, et pour le fonctionnement des muscles ; il est aussi nécessaire à la croissance des plantes (Cabanes, 2006).

Si les composés phosphorés utilisés à hautes concentrations dans l'industrie (phosphore blanc qui est par exemple un constituant de la mort-aux-rats, P rouge, P noir, etc.) peuvent avoir des effets très toxiques sur l'homme, les concentrations normalement observées dans l'eau ou dans l'habitat semblent ne pas présenter de risque direct pour la santé humaine (Carpenter et al, 1998).

Trop de phosphates peuvent provoquer des problèmes de santé, tels que de l'ostéoporose ou des problèmes aux reins. On peut aussi avoir des carences en phosphates qui sont dues à une utilisation intensive de médicaments, provoquant des problèmes de santé. Le phosphore blanc

est la forme la plus dangereuse du phosphore que l'on connaît. Il est extrêmement toxique et, dans beaucoup de cas, l'exposition est fatale.

Dans la plupart des cas les personnes qui meurent d'une exposition au phosphore blanc ont accidentellement avalé de la mort-aux-rats. Le phosphore blanc peut provoquer des brûlures de la peau. En brûlant, le phosphore blanc peut endommager le foie, le cœur ou les reins ([wikipédia](#)).

### I.9 Impact sur l'environnement

A cause de l'accroissement de la demande en eau potable engendré ces dernières décennies par le développement des agglomérations urbaines, l'amélioration du niveau de vie et le développement industriel, des préoccupations se sont accrues pour un nouvel aspect de la pollution. Ces préoccupations concernent un aspect de la pollution environnementale qui touchait principalement les retenues de barrage et les écosystèmes analogues ([Abdallaoui, 1998](#)).

Comme l'azote, le phosphore est un constituant essentiel de la matière organique et est un nutriment indispensable pour les organismes vivants, Cependant il doit être considéré comme un polluant lorsqu'il est présent à de fortes concentrations dans l'environnement. Les rejets de phosphore dans les écosystèmes aquatiques constituent l'un des plus sérieux problèmes environnementaux car ils contribuent à accélérer l'eutrophisation de ces milieux ([Rodier, 1996](#)).

**L'eutrophisation :** L'eutrophisation est un enrichissement de l'eau, qu'elle soit douce ou saline, par des nutriments, en particulier des composés d'azote et de phosphore, qui accéléreront la croissance d'algues et des formes plus développées de la vie végétale ([AFNOR, 2005](#)).

L'eutrophisation se produit en plusieurs étapes ([Keddal et Yao N'dri, 2008](#)) :

- ❖ L'enrichissement des eaux en nitrates et phosphates favorise la prolifération rapide des végétaux aquatiques (algues, lentilles d'eau);
- ❖ La lumière n'atteint plus les zones profondes du fait du développement des algues ou des lentilles d'eau, la respiration provoque un appauvrissement en oxygène;
- ❖ Il peut en résulter la mort d'organismes aquatiques : insectes, crustacés, poissons, végétaux, dont la décomposition consomme le peu d'oxygène restant, amplifiant le déséquilibre;

- ❖ Le milieu devient alors rapidement hypoxique, puis anoxique, favorable à l'apparition de composés réducteurs et de gaz délétères (mercaptans, méthane).

Les conséquences de l'eutrophisation des eaux de surface sont multiples. Le développement excessif d'algues augmente la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être source d'odeurs nauséabondes. Il s'opère également un appauvrissement du nombre d'espèces de poissons (Cemagref, 2004).

Le phénomène d'eutrophisation commence dans une eau lorsque la concentration en phosphore est supérieure à 0,1 mg P/L. La concentration naturelle en phosphore dépasse rarement 0,01 mg P/L (Durrant et al. 1999).

### I.10 Réglementation et recommandation actuelle

Comme le phosphore n'est pas directement toxique pour les humains aux concentrations retrouvées dans les eaux, sa concentration dans l'eau potable n'est généralement pas réglementée. Les directives de la Communauté Européenne et de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US EPA) fixent la valeur maximale admissible dans les eaux de boissons à 5 mg.L<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soit près de 1,1 mg.L<sup>-1</sup> de P (Ikem et al. 2002). Ces directives indiquent un niveau guide de 0,4 mg.L<sup>-1</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les eaux destinées à la consommation.

Les normes algériennes de potabilité sont fixées à 5,00 mg/L pour les eaux souterraines et 10 mg/L en phosphore pour les eaux superficielles pour ce paramètre (JORA, 2014).

La Commission Européenne formule Quelques recommandations, parmi lesquelles :

L'interdiction de détergents à base de phosphates peut permettre une réduction de la charge phosphorique dans les eaux de surface allant jusqu'à 40 % ; néanmoins, cette mesure, seule, ne suffit pas, à améliorer sensiblement le problème de l'eutrophisation (UE, 2002).

L'industrie des détergents devrait être encouragée à développer des détergents sans phosphate pour les lave-vaisselle (RPA, 2006).

L'utilisation des détergents sans phosphate ne devrait pas être encouragée s'il n'est pas prouvé que tous les ingrédients ne présentent aucun risque pour la santé humaine ou l'environnement (RPA-2006).

Les risques supplémentaires d'eutrophisation liés aux phosphates présents dans les détergents sont très variables dans les différentes régions de l'UE en fonction notamment de caractéristiques hydrologiques, de la densité de population et de l'intensité de l'activité agricole.

**1.11. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté d'une manière générale les caractéristiques des phosphates, leurs utilisations, et leurs effets sur la santé ainsi que sur l'environnement.

Nous avons présenté les effets de cette pollution soit sur la santé humaine ou bien sur l'environnement. Et d'autre part, on a fait un bref aperçu sur l'eutrophisation des eaux. Nous avons également présenté la réglementation actuelle sur les phosphates dans les eaux potables.

# Chapitre II

*Chapitre II*

## Théorie de l'adsorption

*Théorie de l'adsorption*

## II.1 Introduction

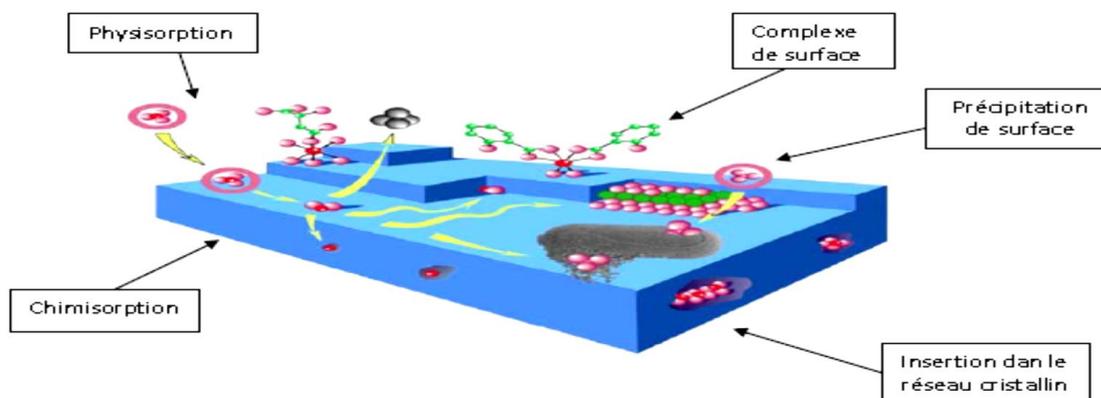
Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. Des données seront également présentées concernant la goethite et le chitosan et leur utilisation pour l'élimination des phosphates.

## II.2. Généralités sur l'adsorption

### II.2.1. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention comme la complexation de surface et la précipitation de surface (Robert, 1989) (Figure 4).



**Figure 4:** Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide

(Manceau et al, 2002)

Selon (SAGEP, 2006) l'adsorption peut être spécifique ou non spécifique :

- L'adsorption spécifique 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.
- L'adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface.

### II.2.2.Types de l'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

- Adsorption physique (ou physisorption).
- Adsorption chimique (ou chimisorption).

#### II.2.2.1.Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol (Calvet et al, 2003). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) (Senesi et al, 1989). La physisorption est rapide et réversible.

#### II.2.2.2.Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche.

Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide (Calvet et al, 2003). La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol (Ferro-Garcia et al, 1998).

Selon Elabed (2007), le tableau 1 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

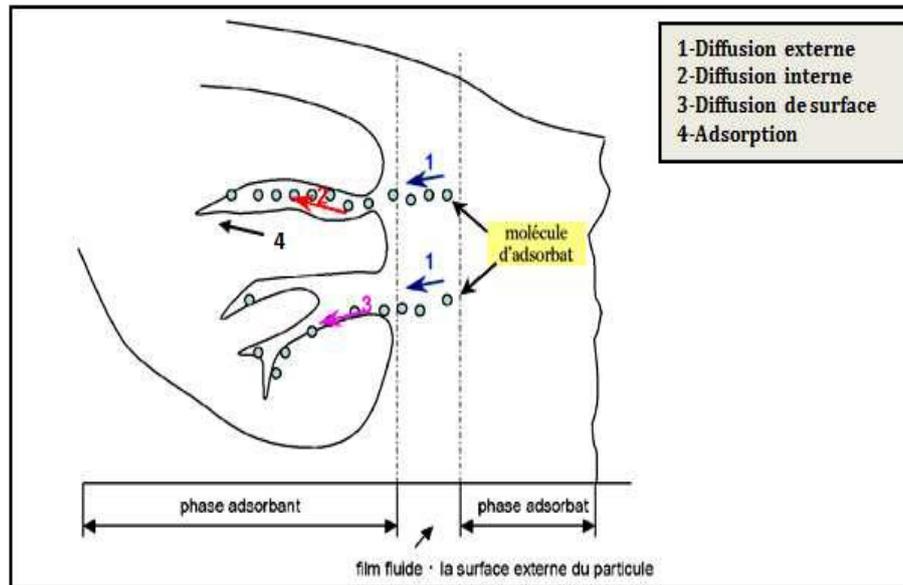
**Tableau 1:** Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique  
(Elabed, 2007)

| Propriétés               | Adsorption physique                                    | Adsorption chimique |
|--------------------------|--|---------------------|
| Energie d'adsorption     | 5 à 10 Kcal/mol  | 20 à 100 Kcal/mol   |
| Température de processus | Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat | Elevée              |
| Nature de liaison        | Physique (Van der Waals)                               | Chimique            |
| La désorption            | Plus ou moins parfaite                                 | Difficile           |
| La cinétique             | Très rapide  | Lente               |

### II.2.3. Étapes de l'adsorption

Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption (Greanga, 2004) représenté sur la figure 7, fait intervenir les étapes suivantes :

1. Diffusion externe : le Transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (Molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
3. Diffusion de surface : La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent.
4. Adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.



**Figure 5** : Schéma du mécanisme de transport de l'adsorbat au sein de l'adsorbant (Greanga, 2004)

La vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide et /ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de particule (Weeber et Van Vliet, 1980). La capacité d'adsorption d'une substance adsorbant est en fonction non seulement de sa surface spécifique et la nature de la substance adsorbée mais aussi de la concentration de celle-ci dans le milieu ambiant (Beaudry, 1984).

#### II.2.4. Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (Guignard, 1992).

L'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (Degremont, 1996).

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire (Ho et McKay, 2000).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (Errais, 2011):

- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

#### II.2.4.1. Model pseudo-premier ordre

Dans le processus d'adsorption, la cinétique joue un rôle important car elle fournit des informations essentielles sur la voie de réaction et le mécanisme de contrôle du déroulement des réactions (Balarak et al. 2015). Le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, et les modèles de diffusion intra-particulaire sont utilisés dans cette étude pour examiner les taux d'adsorption du polluant sur l'adsorbant.

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (Lagergren 1898) exprime le mécanisme d'élimination comme l'adsorption précédé par la diffusion à travers une frontière. La forme non linéaire du modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

où

$q_e$  et  $q_t$  sont la quantité du polluant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ (min), respectivement, et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante du pseudo premier d'ordre.

Le pseudo- premier ordre suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur un site actif à la surface de l'adsorbant.

#### II.2.4.2. Model pseudo-second ordre

La modèle a été proposé par [Blanchard et al. \(1984\)](#), et repose sur l'hypothèse que l'adsorption suit un mécanisme cinétique de deuxième vitesse. Le modèle décrit le processus de sorption comme étant contrôlé par la chimisorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'absorbant. Il suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur deux sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Elle peut être représentée sous la forme suivante :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

où  $q_e$  et  $q_t$  sont les quantités de colorant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  (min), respectivement, et  $k_2$  (g/mg min) est la constante du pseudo second ordre.

#### II.2.4.3. Model de diffusion intraparticulaire

Selon [Weber and Morris \(1963\)](#) et [Kumar et al. \(2010\)](#) la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intraparticule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes. Le modèle de la diffusion intraparticulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par Weber et Morris (1962) :

$$q_t = k_p t^{1/2} + c$$

Où:

- $K_p$ : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g.  $\text{min}^{1/2}$ ).
- $C$  : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C.

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe  $q_t = f(t^{1/2})$  sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion

intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (Deng et Shi, 2015). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Kumar et al, 2010).

### II.2.5.Facteurs affectant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbé et un adsorbant dépend de nombreux facteurs parmi lesquels on cite :

#### A. Nature et concentration de l'adsorbé

La règle de Lundelinus dit que la substance est mieux adsorbée lorsque celle-ci est moins soluble dans le solvant (Memento, 1989).

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance.

#### B. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbé, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum (Stephen et al, 2008).

#### C. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité (Ghatee et al, 2008).

#### D. Température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption (Inbaraj et al, 2008).

#### E. Ions adsorbés (ou mélange)

Une des caractéristiques de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substance) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à

charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés difficilement solubles ou peu dissociés (EECD, 2002).

### F. Surface spécifique de l'adsorbant

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en ( $m^2/g$ ) :

$$S_m(m^2/g) = 2 \cdot 10^3 \cdot W_0(cm^3 \cdot g^{-1}) / L (nm)$$

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse  $S_m$ , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore  $W_0$ , et à la largeur du pore  $L$  par une simple relation géométrique (Bansal et al, 1988).

### G. Porosité de l'adsorbant

La porosité d'un adsorbant est déterminée par sa porosité totale et les fractions dues aux macropores (supérieur à 50 nm), aux mésopores (entre 50 et 2 nm) et aux micropores (ou nanopores) avec un rayon inférieur à 2 nm (Sun et Meunier, 2003).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $W_0$  par unité de masse). De plus, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores (les micropores représentent jusqu'à 95% de la surface total du charbon). Par contre, l'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores (Cardot, 1999; Slassi, 2002).

## II.2.6. Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange, constitue le facteur le plus déterminant pour la performance de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent, essentiel de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant

pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (Sun et Meunier, 2003). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante (Masel, 1996) :

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

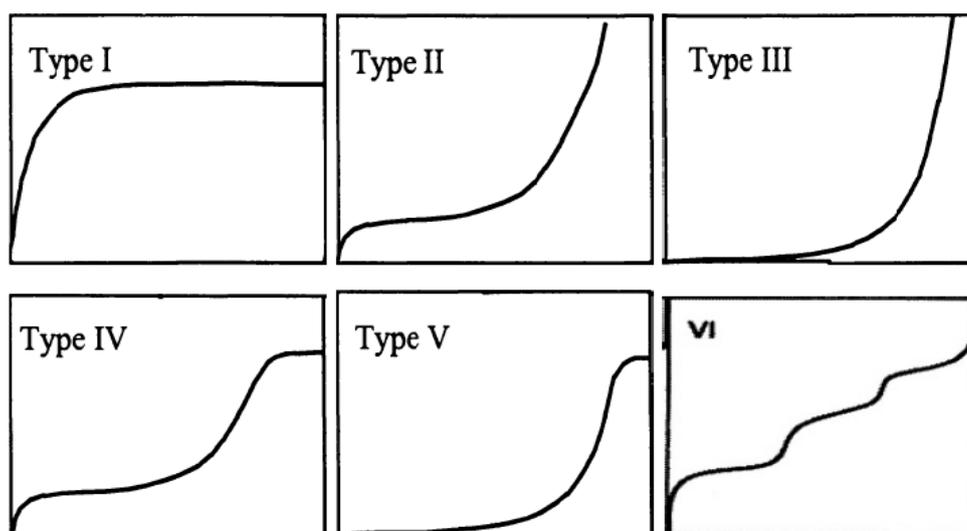
Sachant que :

- **Q** : Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- **C<sub>0</sub>** : Concentration initiale du substrat (mg/l) à l'instant t = 0.
- **C<sub>t</sub>** : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.
- **V** : Volume de la solution (l).
- **m** : Masse du support (g).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliquer pour toutes les formules d'isothermes. Les trois isothermes les plus connues sont celles de **Langmuir**, de **Freundlich** (Dejardins, 1997).

### II.2.6.1. Notation et types d'isotherme d'adsorption

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbées) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption. Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté (Dechow, 1989). IL en résulte différents type d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbat. Ces différents types sont au nombre de cinq et sont représentés par la figure 6 (Do, 1998) :



**Figure 6:** Différents formes des isothermes d'adsorption (Do, 1998 ; Keller et Staudt, 2005)

- **L'isotherme type I** : appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.
- **L'isotherme de type II** : caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T. ; l'adsorption peut être en monocouche ou multicouche.
- **L'isotherme de type III** : caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.
- **L'isotherme de type IV et V** : décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat. Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de type VI), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures. Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium (Keller et Staudt, 2005).

### II.2.6.2. Modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Parmi ces modèles on peut distinguer l'isotherme de Langmuir et celle de Freundlich.

#### II.2.6.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de [Langmuir \(1916\)](#) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes ([Weber et al, 1991](#)) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante qui a été développée par [Langmuir \(1916\)](#).

Le modèle isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est exprimée par l'équation :

$$q_e = \frac{Q_{max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où

$q_e$  : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,

$Q_{max}^0$  : est la capacité maximale d'adsorption à saturation de Langmuir,

$C_e$  : est la concentration d'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre,

$K_L$  : est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir (L/mg) liée à l'énergie d'adsorption qui reflète quantitativement l'écart entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le modèle isotherme d'adsorption de Langmuir est incapable d'expliquer le mécanisme de l'adsorption mais il fournit des informations sur la capacité d'adsorption et le processus d'équilibre ([Puri et Sumana, 2018](#)). Graphiquement, il est caractérisé par un plateau, un équilibre au point de saturation où une fois qu'une molécule occupe un site, non une adsorption supplémentaire peut se produire ([Allen et al., 2004](#)).

#### II.2.6.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle isotherme de Freundlich est basé sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène. Il est applicable à l'adsorption monocouche (chimisorption) et l'adsorption multicouche (adsorption de Van der Waals) ([Yang, 1998](#)). L'expression non linéaire de l'équation de Freundlich ([Freundlich, 1906](#)) est donnée comme suit :

$$q_e = K_F C_e^n$$

Où

$q_e$  : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,

$C_e$  : est la concentration d'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre,

$K_F$  : ((mg/g)/(mg/L)<sup>n</sup>) est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

$n$  : (sans dimension) est le facteur d'hétérogénéité.

Une grande valeur de  $K_F$ , indique une capacité d'adsorption élevée. Une adsorption favorable est déduite lorsque la magnitude de  $1/n$  varie entre 0 et 1, devenant plus hétérogène car sa valeur

tend vers zéro. L'équation de Freundlich est caractérisée par une isotherme d'adsorption sans plateau, indiquant une multicouche l'adsorption (Daifullah et al. 2004).

Selon Hamdaoui et Naffrechoux (2007), Il est généralement admis que des faibles valeurs de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ).

Par ailleurs, Yadav et al. (2015) ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ( $0 \leq n \leq 10$ ).

### II.2.7. Analyse de régression non linéaire

Les paramètres du modèle d'isotherme d'adsorption peuvent être commodément estimés par une méthode de régression non linéaire utilisant la forme de l'équation isotherme. Cette méthode utilise le même objectif tel que décrit pour la méthode classique de régression linéaire qui consiste à obtenir des estimations des paramètres du modèle en minimisant la somme au carré de la différence entre les données expérimentales et les résultats des modèles. Elle diffère toutefois de la régression linéaire en ce qu'il s'agit d'un processus itératif (Brown, 2001).

Il s'agit d'entrer en première ligne de l'expérimentation données, dans ce cas, concentration d'équilibre,  $C_e$  et quantité de colorants adsorbés à l'équilibre,  $q_e$  (pour l'équilibre de sorption) et le temps et la quantité de colorants adsorbés à un moment donné,  $q_t$  (pour la cinétique de sorption) dans le tableur Excel et la représentation graphique des données. Des estimations initiales des paramètres inconnus dans les équations du modèle sont ensuite effectuées pour calculer des valeurs théoriques de  $q_e$  ou  $q_t$  à partir desquelles la somme au carré de la différence (SS) entre les données expérimentales et les obtient la sortie (théorique) du modèle. Itérations successives qui consistent à modifier légèrement les valeurs initiales des paramètres estimés et à recalculer les le SS plusieurs fois jusqu'à ce que les valeurs des paramètres aboutissent à la valeur la plus basse possible de SS. La régression linéaire, au contraire, ne nécessite généralement qu'un seul calcul pour fournir la valeur la plus basse de la SS. L'analyse de régression non linéaire est de manière pratique à l'aide de la fonction complémentaire en utilisant le *logiciel Origine2018*.

Récemment, [Tran et al.\(2017\)](#) a examiné les incohérences des formes linéarités de différents les modèles isothermes et leur impact négatif sur le paramètre valeurs impliquées dans le processus d'adsorption en phase liquide. Dans général, la régression non linéaire donne une détermination précise des paramètres du modèle que la méthode de régression linéaire ([Crini et Badot, 2010](#)).

### II.2.8. Analyse de la fonction d'erreur

Afin d'évaluer la pertinence d'une équation modèle aux résultats expérimentaux, une évaluation de la fonction d'erreur est généralement requis. Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer l'écart entre les données prévues théoriquement et les valeurs des données expérimentales réelles. Les modèles de sorption cinétique et d'isotherme d'équilibre ont été validées à l'aide de trois fonctions d'erreur statistique différentes, à savoir la coefficient de détermination ( $R^2$ ), le chi carré ( $\chi^2$ ) ainsi que la somme des erreurs quadratiques (SSE). Le meilleur est celui dont la valeur de l'ESS est la plus faible,  $\chi^2$  et le modèle une dans laquelle la valeur de  $R^2$  est la plus proche de l'unité.

Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante (la variance sur la moyenne). Il est utilisé pour analyser le degré d'adéquation de modèles isothermes et cinétiques avec les valeurs expérimentales ([Kumar et Sivanesan, 2006](#)). Sa valeur varie de 0 à 1 et est donnée comme dans l'équation suivante. Il fournit la meilleure adéquation quand sa valeur est la plus proche de l'unité.

$$R^2 = \frac{\sum(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{\sum(q_{e,exp} - q_{e,mean})^2}$$

Où

- $q_{e,expl}$  (mg/g) est la quantité de colorant absorbée à l'équilibre obtenue à partir de l'équation
- $q_{e,calc}$  (mg/g) est la quantité de l'absorption de colorant obtenue à partir du modèle après l'utilisation de [Origine2018](#).
- $q_{e,mean}$  (mg/g) est la moyenne des valeurs de  $q_{e,exp}$ .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

La statistique du test du Chi carré ( $\chi^2$ ) est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par calcul à partir de modèles, avec chaque

différence au carré divisée par les données correspondantes calculées à partir des modèles tels que donnés dans l'équation ci-dessous. Si les  $q_e$ , des valeurs expérimentales sont similaires aux valeurs du modèle  $q_e$ ,  $\chi^2$  est proche à zéro. Une valeur élevée pour  $\chi^2$  indique un écart important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du modèle.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,calc}}$$

La fonction Somme des carrés d'erreur (SSE) est un outil statistique utilisé par plusieurs chercheurs pour juger la concordance entre la quantité expérimentale du polluant Adsorbée et la quantité calculée adsorbée (Boparai et al, 2011). Plus la valeur est faible, plus la première courbe les valeurs expérimentales. Il est exprimé mathématiquement dans l'équation suivante :

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})^2$$

### II.3. Résultats des travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates sur la goethite

#### II.3.1. Propriétés de la goethite

La goethite (Figure 7) est l'hydroxyde de fer le plus stable (Calvet et al, 2003). Sa forme cristalline correspond à un empilement hexagonal compact et, à la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton et former des sites de sorption de type OH<sup>-</sup>. Cette propriété est intéressante en raison de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de surface de cet oxyde et, notamment sur sa capacité à retenir les polluants organiques et inorganiques. La goethite possède d'autres sites constitués par des molécules d'eau liées à des cations Fe<sup>3+</sup> situés sur la surface. Ces molécules d'eau sont des acides de Lewis qui peuvent donc se dissocier en libérant un proton et faire ainsi apparaître également un site OH<sup>-</sup> (Karine, 2004).

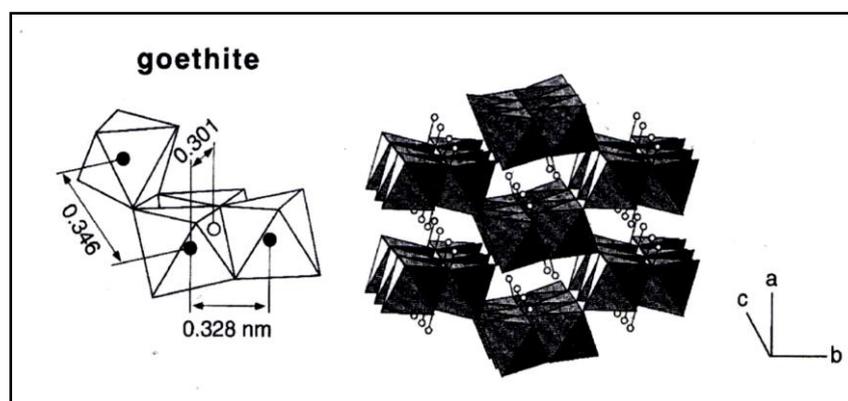


Figure 7 : Modèle structural de la goethite d'après Calvet et al. (2003)

La goethite peut être synthétisée de manière reproductible dans le laboratoire en peu de temps. Les goethites synthétiques ont été largement étudiées et appliquées pour l'élimination des lourds, impuretés métalliques à partir de solutions industrielles (Grossl, 1997), radionucléides provenant des centrales nucléaires de réacteurs (Giammar et Hering, 2001).

### II.3.2. Résultats de travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates

L'adsorption du phosphate sur la goethite est bien étudiée et plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire avec succès l'adsorption. On cite les résultats des travaux de quelques chercheurs (Nilsson et al, 1992; Geelhoed et al, 1997; Ajmal et al, 2018).

Selon Ajmal et al. (2018) la dynamique des caractéristiques d'adsorption, de désorption et de régénération du phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) de la goethite (G) ont été évaluées. Des expériences par lots ont été menées pour évaluer l'impact de plusieurs paramètres d'adsorption, notamment le dosage de l'adsorbant, le temps de réaction, la température, le pH et la force ionique. Les résultats ont montré que l'adsorption du  $\text{PO}_4^{3-}$  augmentait avec le temps de réaction et la température tandis qu'elle diminuait avec l'augmentation du pH de la solution. Les données sur l'isotherme d'adsorption ont montré un bon accord avec le modèle de Freundlich et Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption sur monocouche de 50,5mg/g. De plus, la sorption  $\text{PO}_4^{3-}$  était réversible et pouvait être désorbée à des taux variables dans les milieux neutres et alcalins.

D'après les résultats obtenus des travaux de Nilsson et al (1992), la complexation du phosphate à l'interface goethite-eau a été étudiée en milieu  $\text{Na}(\text{NO}_3)$  0,1 M à 298,2 K dans la gamme  $3,0 < \text{pH} < 9,0$ . Des mesures à l'équilibre ont été effectuées sous forme de titrages potentiométriques complétés par des analyses spectrophotométriques du phosphate. La liaison entre le phosphate et la goethite s'est avérée forte dans la plage de pH étudiée, et la quantité de phosphate adsorbé diminue lentement avec l'augmentation de la valeur de pH.

Geelhoed et al (1997) ont étudié l'adsorption du phosphate et du sulfate sur la goethite individuellement et en combinaison à des concentrations en solution de phosphate allant de  $10^{-8}$  à  $10^{-4}$  M et de sulfate allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-3}$  M. Pour l'adsorption d'un seul anion, l'influence du pH, de la force ionique et du rapport anion/goethite était déterminé. Dans les systèmes avec les deux anions, l'influence de phosphate sur l'adsorption de sulfate était beaucoup plus forte que l'inverse, ce qui reflète la plus grande affinité des phosphates pour la surface de la goethite. L'augmentation relative de la concentration de la solution de phosphate était plus importante à

un rapport plus élevé des concentrations totales de sulfate et de phosphate dans le système et lors de l'abaissement du pH.

## II.4. Résultats des travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates sur le chitosan

### II.4.1. Propriété du chitosan

Le chitosan est obtenu par désacétylation enzymatique et chimique de la chitine. L'échange de groupes acétamide contre des groupes amine modifie ses propriétés physiques et chimiques (Ifuku et al, 2013). La capacité d'adsorption élevée du chitosan est associée à la présence de groupes amino libres, qui sont exposés à la suite de la désacétylation (Piccin et al, 2009).

Le chitosan peut en effet servir de flocculant, emprisonnant les particules en suspension dans des flocons volumineux, qui se déposent par gravité (Ndikubwayo, 2007).

Selon Ndikubwayo (2007), le chitosan est efficace dans l'enlèvement des matières en suspensions, surtout pour les eaux très turbides. Les dosages optimaux et les turbidités résiduelles sont proportionnels aux turbidités initiales des eaux à traiter suivant une relation de tendance logarithmique. En comparant le chitosan à l'alun dans le traitement d'une eau synthétique ayant une turbidité initiale de 10 UTN, le chitosan se montre plus efficace avec une turbidité résiduelle de 1,8 UTN contre 2,3 UTN obtenue avec l'alun. Le mélange simultané des deux coagulants est encore plus performant avec une turbidité résiduelle de 0,9 UTN.

### II.4.2. Résultats de travaux antérieurs sur l'adsorption des phosphates

L'adsorption du phosphate sur le chitosan est bien étudiée et plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire avec succès l'adsorption. On cite les résultats des travaux de quelques chercheurs (Liu et Zhang, 2015; Szymczyk et al, 2016).

Liu et Zhang (2015) ont utilisé un biosorbant à base de chitosan modifié avec des ions zirconium (ZCB) pour l'adsorption des ions phosphate à partir d'une solution aqueuse. Les résultats ont montré que les données cinétiques étaient bien adaptées aux modèles pseudo de premier et de second ordre, indiquant que les comportements d'adsorption étaient principalement attribués à la fois à la physisorption et la chimisorption. L'analyse plus poussée de la cinétique a indiqué que la diffusion intra-particule était le processus de contrôle du taux

d'adsorption. Les données d'équilibre étaient les mieux décrites par l'isotherme de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption monocouche de 60,6 mg/g.

Szymczyk et al (2016) ont déterminé la capacité d'adsorption du chitosan. La plus grande efficacité d'élimination des composés phosphorés a été obtenue avec le chitosan à un pH de 4. L'étude du temps d'équilibre des concentrations de phosphate obtenu a été réalisée à trois concentrations de 1, 5 et 10 mg/dm<sup>3</sup>. La plus grande efficacité de sorption du phosphate avec le chitosan a été obtenu après 40 minutes. Après le temps d'équilibre, l'effet de la libération partielle de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a été observé, ce qui pourrait être lié à la modification du pH de la solution par l'adsorbant. La capacité d'adsorption maximale des phosphates sur le chitosan était de 6,65 mg/g.

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur la théorie de l'adsorption. Nous avons également réalisé une brève synthèse sur les résultats de quelques travaux publiés dans le domaine de l'élimination des phosphates par adsorption sur la goethite et le chitosan.

Il est apparent que l'élimination de phosphate des eaux par utilisation de la goethite et du chitosan comme adsorbants a prouvé son efficacité. Et son efficacité est fonction de plusieurs paramètres réactionnels comme la dose de l'adsorbant, la teneur initiale en phosphates dans l'eau et le pH du milieu.

# Partie expérimentale

*Partie expérimentale*

# Chapitre I

*Chapitre I*

## Matériel et méthodes

*Matériel et méthodes*

### I.1. Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes proposé d'étudier l'élimination des phosphates par adsorption sur la goethite et le chitosan. A cet effet, nous avons étudié l'effet de certains paramètres importants sur le pouvoir adsorbant des matériaux testés, en particulier, le temps de contact, la teneur initiale du polluant ainsi que la masse de l'adsorbant.

### I.2. Préparation de la solution mère de phosphates

Nous avons préparé une solution mère de 1000 mg  $\text{PO}_4^{3-}$ /L d'eaux distillée par utilisation du sel  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de poids moléculaire 141,96g/mol en faisant dissoudre 1,4948g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dans 1litre d'eau distillée. Cette solution est stable au moins trois mois. Cette solution a été utilisée pour la préparation des solutions étalons pour le dosage des phosphates ainsi que pour la préparation des solutions d'eau distillée à teneur en phosphates moins faibles.

### I.3. Dosage des phosphates

Nous avons dosé les phosphates dans les solutions par la méthode de spectrométrie d'absorption moléculaire (Rodier, 2009).

Les composés phosphorés qui, sans hydrolyse ou minéralisation, répondent au test spectrométrique sont considérés comme étant des orthophosphates, dont la teneur peut être exprimée en mg/L de P, de  $\text{PO}_4^{3-}$  ou de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Aux pH des eaux naturelles (entre 7 et 8) les orthophosphates sont sous forme  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  principalement.

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrométrique.

Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

- Effectuer les mesures au spectromètre à la longueur d'onde de 700 ou 800 nm en cuve de 1 cm.
- On doit filtrer les échantillons et vérifier que les filtres utilisés ne contiennent pas des phosphates.
- On doit vérifier le pH de l'échantillon qui doit être compris entre 2 et 7, l'ajuster si nécessaire.

Afin de mesurer la teneur des phosphates dans les échantillons d'eau on doit passer par les étapes suivantes :

•A partir de la solution mère de  $1000 \text{ mgPO}_4^{3-}/\text{L}$  on prépare une série de solution étalons de phosphates (0,1 à 20mg/l) en eau distillée. Pour chaque solution on lit d'absorbance sur le spectrophotomètre UV (Optizan ) (Figure 8) à une longueur d'onde 800 nm.

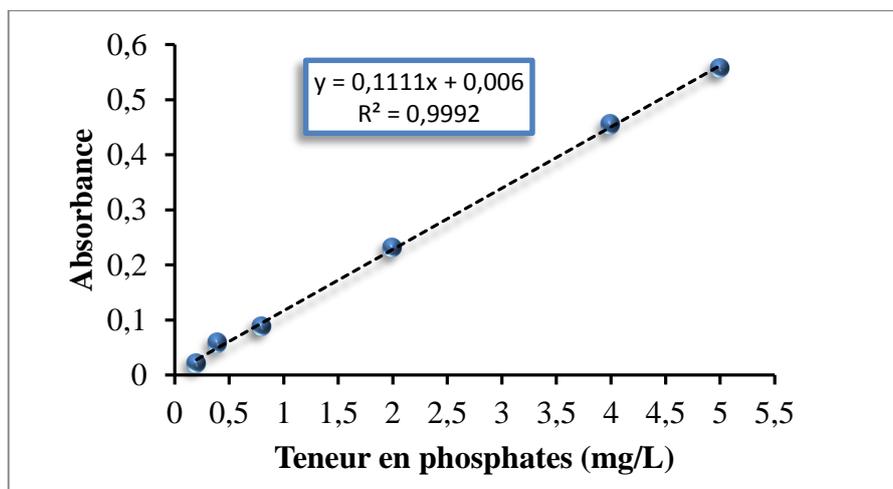


**Figure 8:** Spectrophotomètre utilisé pour le dosage de phosphates.

Dans le tableau 2 et sur la figure 9 on a présenté un exemple des données et de la courbe d'étalonnage qu'on doit refaire avant chaque série de mesure :

**Tableau 2:** Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage de phosphates en eau distillée

|  |   |       |       |       |       |       |       |
|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b><br>(mg/L) | 0 | 0,2   | 0,4   | 0,8   | 2     | 4     | 5     |
| <b>Absorbance</b><br>à 800 nm                | 0 | 0,022 | 0,059 | 0,089 | 0,232 | 0,455 | 0,557 |



**Figure 9:** Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage des phosphates en UV (à 800 nm)

#### I.4. Mesure du pH

Nous avons utilisé un pH-mètre digital de laboratoire INOLAB instruments modèle pH 7310P équipé d'une électrode combinée (Figure 10). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons de PH=4,01 et 7,01 (Réf. catalogue de l'appareil).



Figure 10 : pH-mètre digital utilisé.

#### I.5. Adsorbants utilisés

Pour la réalisation des essais de l'élimination des phosphates, nous avons utilisé deux produits de la maison SIGMA-ALDRICH :

- **La goethite** : de formule chimique  $\text{H FeO}_2$ . C'est un produit de masse moléculaire 88.85 g/mol, et contenant 30-63 % de Fe de couleur brunâtre (Figure 11 ).

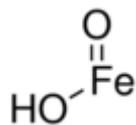
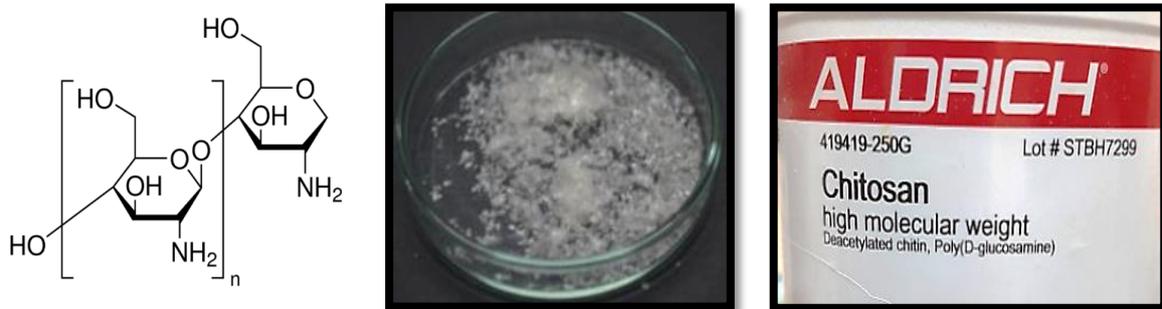


Figure 11 : Formule chimique et échantillon de la goethite utilisée.

- **Le chitosan** : Deacetylated Chitin, Poly(D-glucosamine) , C'est un produit de couleur blanche (Figure 12), insoluble dans l'eau et ayant un pH en solution entre 6,5 et 8,0 . La taille des paillettes est répartie de < 0,22 mm à 0,71 mm.



**Figure 12:** Formule chimique et échantillon du chitosan utilisé.

### I.6. Description des essais d'adsorption

Les essais d'élimination des phosphates ont été réalisés en discontinu sur des agitateurs magnétiques (Figure 13). Dans des bécher de 50 mL, on fait agiter la solution synthétique de l'eau distillée en présence d'une dose constante de l'adsorbant.

La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosité (Figure 14).

Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH et la teneur des phosphates résiduels.

Différents essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'élimination des phosphates sur les adsorbants (ghoathite et chitosan) tel que :

- **L'effet du temps d'agitation** : L'étude de l'effet de temps d'agitation a été réalisée par des prélèvements au cours du temps (entre 0 minutes et 6 heures). Le dosage de la teneur résiduelle des phosphates permet de suivre la cinétique de la rétention du polluant sur l'adsorbant utilisé.
- **L'effet de la teneur initiale de phosphates** : Ce paramètre a été étudié en dopant l'eau distillée avec 1 à 20 mg de  $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ .
- **L'effet de la masse d'adsorbant** : la masse de l'adsorbant a été variée entre 0,005 à 0.2 g/50mL

On doit vérifier le pH de l'échantillon avant le dosage. Il doit être compris entre 2 et 10. Si non, on justifie le pH par utilisation du HCl (0,1 N) et NaOH (0,1 N).

Le rendement d'élimination des phosphates R (%) est défini par :

$$R(\%) = ((C_0 - C_f) / C_0) * 100$$

Où :

$C_0$  : concentration initial des ions phosphates.

$C_f$  : concentration résiduelle des ions phosphates en solution.



**Figure 13:** Suivi de la cinétique d'adsorption des phosphates.



**Figure 14:** Système de filtration sous vide.

## I.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale suivie au cours de notre étude.

Nous avons décrit la préparation des solutions synthétiques des phosphates en eau distillée que nous avons utilisées pour les essais de déphosphatation, les méthodes de dosages et les absorbants utilisés.

Nous avons également décrit les différentes étapes des essais d'adsorption

# Chapitre II

*Chapitre II*

## Résultats des essais d'adsorption

*Résultats des essais d'adsorption*

## II.1. Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination des phosphates en solutions synthétiques d'eau distillée par utilisation de la goethite et du chitosan comme adsorbants.

Différents paramètres réactionnels sont pris en compte tels que la cinétique d'adsorption, la dose de chaque adsorbant, l'effet de la teneur initiale en phosphates et le pH de traitement. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et d'une comparaison entre l'efficacité d'élimination des phosphates par chaque adsorbant testé.

## II.2. Résultats et discussion

### II.2.1. Cinétique d'adsorption

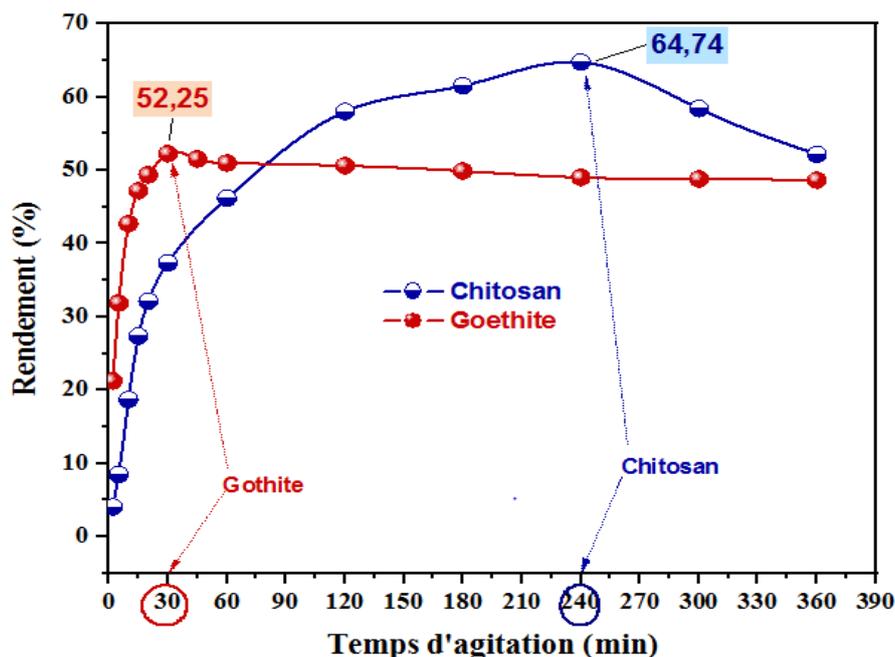
Le suivi de la cinétique d'adsorption des phosphates a pu être réalisé en utilisant une solution synthétique de 5 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$ , dans des béchers de 50 mL après addition de 0,05g de l'adsorbant nous avons effectué des prélèvements pendant la période allant de 2 minutes à 6 heures.

Les résultats obtenus pour la goethite et pour le chitosan (Figure 15) ont montré que pour les deux adsorbants le rendement d'élimination des phosphates augmente jusqu'au temps d'équilibre. Au-delà de ce temps le rendement diminue.

Le temps d'équilibre varie d'un adsorbant à un autre.

- Pour la goethite, le temps d'équilibre est de 30 minutes. Avec un rendement correspondant de rétention des phosphates de 52,25 %.
- Pour le chitosan, le temps d'équilibre est de 4 heures. Avec un rendement correspondant de rétention des phosphates de 64,74 %.

Au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination des phosphates par la goethite est inférieur à celui obtenu par le chitosan (Figure 15). Ainsi, il semble que le chitosan est plus efficace pour la rétention des phosphates que la goethite.

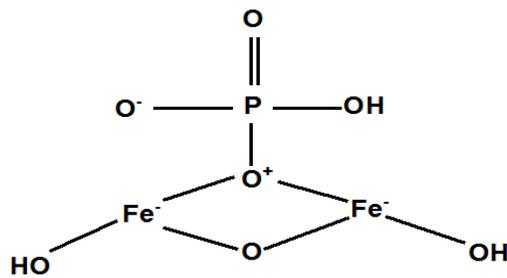


**Figure 15 :** Evolution du rendement d'élimination des phosphates en fonction du temps d'agitation ( $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ , dose de l'adsorbant = 1 g/L)

Selon les résultats présentés dans la figure 15, on peut également remarquer que la teneur résiduelle en phosphates diminue avec le temps jusqu'à l'équilibre, au-delà elle réaugmente. Ce dernier phénomène est expliqué par une désorption des ions phosphates des sites de surface de l'adsorbant.

### II.2.1.1. Mécanismes de rétention en présence de la goethite

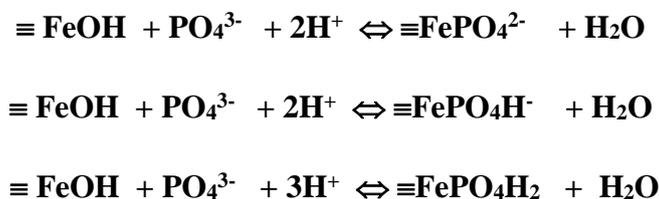
Selon [Hamilton et al. \(2017\)](#), l'adsorption des phosphates atteint un état stable autour de 30 minutes, avec seulement des augmentations mineures de l'adsorption au-delà du point d'équilibre. L'étape d'adsorption lente se produit après une initiale étape rapide et correspond à une adsorption limitée par diffusion dans les micropores minéraux. Où une faible proportion d'un précipité de surface de phosphate de fer (phosphate ferrique) ( $\text{FePO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ) (Figure 16). A pH 6,5 et 8,5, les phosphates précipitent sous forme d'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ).



**Figure 16** : Phosphate ferrique ( $\text{FePO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ), forme de phosphate à la surface de la goethite supposée par [Hamilton et al \(2017\)](#)

Cette hypothèse est supposée également par [Ajmal et al.\(2018\)](#) et [Ren et al.\(2012\)](#) qui supposent que l'adsorption de  $\text{PO}_4^{3-}$  peut être facilitée et améliorée par la présence d'ions hydroxyle libres ( $\text{OH}^-$ ), qui pourraient être remplacés par des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  à la surface de l'oxyhydroxyde de fer.

Selon [Nowack et Stone \(2006\)](#), l'adsorption de phosphate sur la goethite peut être décrite par un modèle de complexation de surface avec trois complexes de surface différents de niveau de protonation différent :



Selon les mêmes chercheurs ([Nowack et al. 2006](#)), ces trois complexes de surface de phosphate avec un niveau de protonation différent ont été fréquemment utilisés pour décrire l'adsorption de phosphate.

### II.2.1.2. Mécanismes de rétention en présence de chitosan

Selon [Liu et Zhang \(2015\)](#), le spectre de phosphate adsorbé a indiqué que les groupes hydroxyles de surface étaient remplacés par le phosphate adsorbé. Cela suggère qu'il n'y a pas de réactions spéciales et complexes entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Ils ont également indiqué que des réactions d'échange d'ions et d'attraction électrostatique existaient

entre le phosphate et le chitosan, qui étaient tous deux des interactions avec un échange d'ions à charge égal.

[Bhattacharjee et al. \(2020\)](#) ont proposé que l'élimination du phosphate par le chitosan peut se faire par de multiples processus simultanés tels que l'adsorption électrostatique (exigée par la charge superficielle des particules de chitosan), l'échange d'ions et la précipitation en surface. D'autres facteurs peuvent aussi potentiellement affecter l'élimination du phosphate, tels que la spéciation des ions phosphates en solution.

## II.2. 2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption et les étapes de contrôle de la vitesse de réaction, trois modèles cinétiques les plus utilisées ont été étudié dans notre travail : Modèle pseudo premier ordre, pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticule.

### II.2.2.1. Modèles pseudo-premier ordre et pseudo second ordre

Comme il a été noté dans le chapitre II de la partie bibliographique, le modèle non linéaire du pseudo premier ordre est donné par l'équation suivante ([Lagergren, 1898](#)):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Où :  $q_e$  et  $q_t$  sont la quantité du polluant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ (min), respectivement, et  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) est la constante du pseudo premier d'ordre.

, the pseudo-second-order,

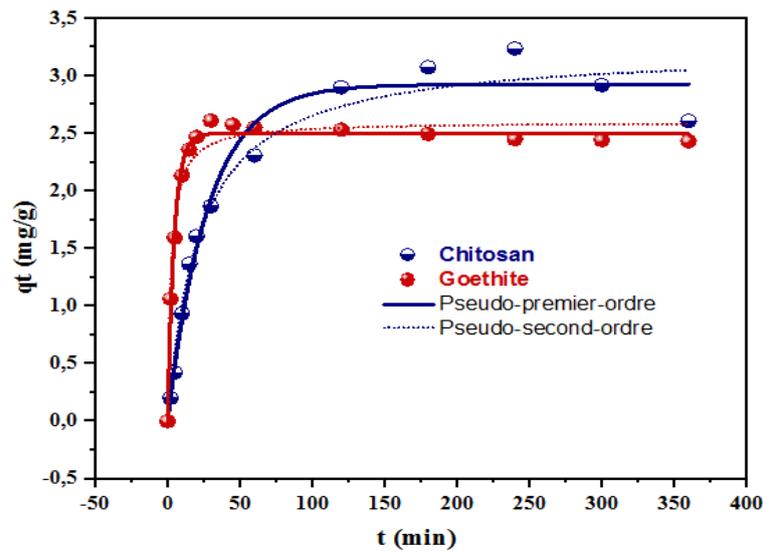
Le modèle non linéaire du pseudo secon ordre est donné par l'équation suivante ([Blanchard et al, 1984](#)):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Où :  $q_e$  et  $q_t$  sont les quantités de colorant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  (min), respectivement, et  $k_2$  (g/mg.min) est la constante du pseudo second ordre.

L'ajustement du modèle pseudo premier ordre et second ordre est présenté par la figure 17.

Les valeurs de  $k_1$ ,  $k_2$  et  $q_e$  ainsi que les erreurs de la régression non linéaire sont regroupées dans le tableau 3.



**Figure 17:** Exploitation des résultats cinétique selon les modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

**Tableau 3 :** Paramètres des cinétiques d'adsorption des phosphates sur la goethite et sur le chitosan.

| Modèle                      | Unité             | Chitosan | Goethite |
|-----------------------------|-------------------|----------|----------|
| <b>Pseudo premier ordre</b> |                   |          |          |
| qe,exp                      | mg/g              | 3,237    | 2,613    |
| qecal                       | mg/g              | 2,925    | 2,499    |
| k1                          | min <sup>-1</sup> | 0,036    | 0,219    |
| R <sup>2</sup> Adj          | -                 | 0,976    | 0,988    |
| R <sup>2</sup>              | -                 | 0,978    | 0,989    |
| χ <sup>2</sup>              | -                 | 0,031    | 0,219    |
| <b>Pseudo second ordre</b>  |                   |          |          |
| qe,exp                      | mg/g              | 3,237    | 2,613    |
| qecal                       | mg/g              | 3,236    | 2,601    |
| k2                          | g/mg.min          | 0,014    | 0,155    |
| R <sup>2</sup> Adj          | -                 | 0,973    | 0,971    |
| R <sup>2</sup>              | -                 | 0,945    | 0,973    |
| χ <sup>2</sup>              | -                 | 0,036    | 0,016    |

Au vu de ces résultats, nous avons pu remarquer que les deux modèles ont fourni de bons ajustements des données cinétiques avec des valeurs  $R^2$  élevées  $> 0,9$ . Et de faibles valeurs pour  $\chi^2$  (0,016 à 0,036) indique un écart faible entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du modèle.

La même remarque a été faite par [Bhattacharjee et al \(2020\)](#) en utilisant le chitosan et [Ajmal et al \(2018\)](#) en utilisant la goethite. Le modèle de pseudo-second ordre suggèrent le mécanisme de sorption chimique du P [Ajmal et al \(2018\)](#) sur les deux adsorbant testés.

### II.2.2.2. Diffusion intraparticule

Pour étudier les étapes caractérisant le transfert de phosphates lors de l'adsorption sur les adsorbants testé set vérifier l'existence de la diffusion intra-particulaire dans le processus d'adsorption, nous avons utilisé l'équation suivante ([Weber and Morris, 1963](#)):

$$q_t = K_p t^{1/2} + C$$

Où:

- $K_p$ : est la constante de la diffusion intraparticule en (mg/g. min<sup>1/2</sup>).
- $C$  : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C.

Lorsque la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe  $qt=f(t^{1/2})$  sera linéaire.

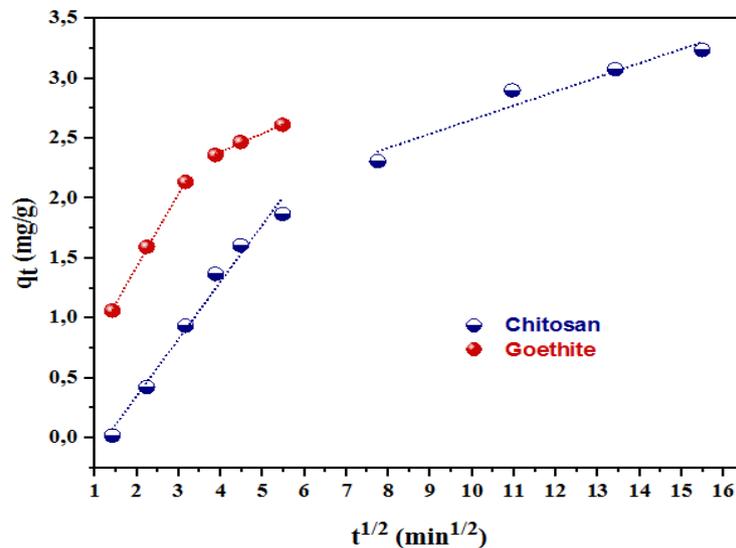
Les droites présentées de la fonction  $qt = f(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine (Figure 18), ce qui nous indique que la diffusion de  $PO_4^{3-}$  à travers la porosité de l'adsorbant n'est pas la seule étape qui limite la cinétique de sorption.

Nous pouvons distinguer une double linéarité indiquant l'existence de deux étapes au cours de l'adsorption :

Dans un premier temps, la diffusion du film externe, cette étape rapide commence à prendre place pendant les premières minutes du contact argile-métal, et se caractérise par un taux d'adsorption élevé par rapport à la deuxième étape.

Dans la deuxième étape, le mécanisme de sorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire, cette étape est caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle limite

la vitesse d'adsorption. Les paramètres du modèle de la diffusion intraparticule sont illustrés dans le tableau 4.



**Figure 18 :** Présentation du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption des phosphates sur la goethite et le chitosan ( $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ , dose de l'adsorbant = 1 g/L).

Les valeurs du coefficient de détermination ( $R^2$ ) sont très proches de 1. Ce qui indique que ce modèle peut décrire les points expérimentaux de la cinétique. Suivant les constantes de la vitesse de diffusion  $k_p$  obtenus, nous pouvons confirmer que la diffusion externe est plus rapide que la diffusion interne.

**Tableau 4 :** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption des phosphates sur le chitosan et la goethite ( $[\text{PO}_4^{3-}]_0 = 5 \text{ mg/L}$ , dose de l'adsorbant = 1 g/L).

| Diffusion Intraparticule     | Unité                 | Chitosan | Goethite |
|------------------------------|-----------------------|----------|----------|
| <i>1<sup>ère</sup> étape</i> |                       |          |          |
| $K_p$                        | mg/g/m <sup>1/2</sup> | 0,476    | 0,613    |
| C                            | mg/g                  | 0,599    | 0,206    |
| $R^2$                        | -                     | 0,982    | 0,999    |
| <i>2<sup>ème</sup> étape</i> |                       |          |          |
| $K_p$                        | mg/g/m <sup>1/2</sup> | 0,118    | 0,156    |
| C                            | mg/g                  | 1,477    | 1,762    |
| $R^2$                        | -                     | 0,941    | 0,996    |

L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire a montré que le mécanisme d'adsorption des ions phosphates par la bentonite se déroule en deux étapes. De plus, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui détermine le processus d'adsorption.

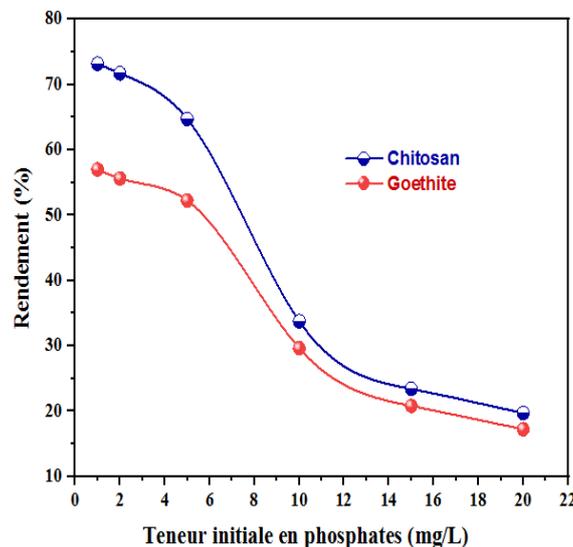
Les mêmes observations ont été faites par [Liu et Zhang \(2015\)](#) en utilisant le chitosan et [Ajmal et al \(2018\)](#) en utilisant la goethite.

### II.2. 3. Effet de la teneur initiale en phosphates

Nous avons réalisé ces essais en dopant l'eau distillée à des teneurs initiales en phosphates de 1, 2, 5, 10, 15 et 20 mg/L. La dose introduite de l'adsorbant est 1 g/L et l'agitation a été maintenue pendant 4 heures pour le chitosan et 30 minutes pour la goethite.

Selon les résultats présentés sur la figure 19, nous pouvons constater que :

- Dans le cas des deux adsorbants, les rendements d'élimination des phosphates diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale en cet élément le contraire se produit pour la capacité de rétention ( $q_e$  (mg/g)). Ce qui mène à supposer que les sites d'adsorption de chaque adsorbant deviennent saturés en faisant augmenter la teneur initiale en phosphates.
- Le chitosan reste plus efficace que la goethite. Ce qui mène à dire que les ions phosphates en plus d'affinité pour le chitosan dans les conditions des essais.



**Figure 19 :** Evolution du rendement et de la capacité de rétention de la goethite et du chitosan en fonction de la teneur initiale en phosphates (Dose de l'adsorbant = 1 g/L, temps d'agitation -Goethite= 30 min, temps d'agitation-Chitosan = 4 heures).

### II.2. 4. Isothermes d'adsorption

Nous avons exploité les résultats expérimentaux pour des teneurs initiales en phosphates (1 à 20 mg/L) en utilisant les modèles des isothermes non linéaires de Langmuir et de Freundlich (Figure 20) exprimés par les équations suivantes :

$$\text{Langmuir : } q_e = \frac{Q_{\max}^0 K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$$\text{Freundlich : } q_e = K_F C_e^n$$

Où :

$Q_{\max}^0$  (mg/g) : capacité maximale d'adsorption.

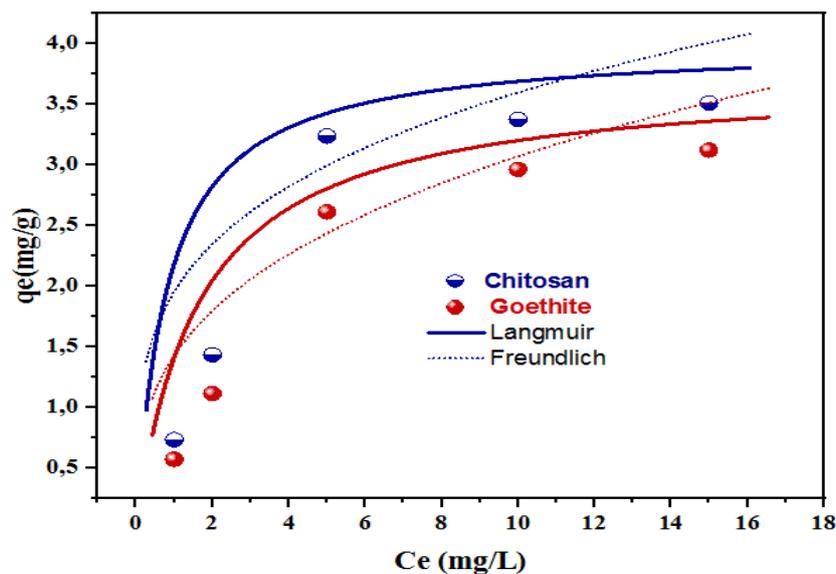
$C_e$  (mg/L) : concentration des phosphates en solution à l'équilibre

$k_L$  (L/mg) : constante de Langmuir.

$C_0$  (mg/L) : concentration initiale des phosphates en solution

$K_F$  ((mg/g)/(mg/L)<sup>n</sup>) : constante de Freundlich.

$n$  : Constant non dimensionnelle de Freundlich.



**Figure 20:** Isothermes non linéaires de Langmuir et de Freundlich en utilisant le chitosan et la goéthite comme adsorbant (Teneur initiale en phosphates = 1 – 20 mg/L, dose de l'adsorbant = 1 g/L, temps d'agitation -Goéthite= 30 min, temps d'agitation-Chitosan = 4 heures, T °=24 °C).

Selon les résultats de la modélisation des isothermes présentés dans le tableau 5. La capacité d'adsorption maximale de Langmuir ( $Q_{\max}^0$ ) est de 3,996 mg/g pour le chitosan et de 3,729 mg/g pour la goéthite.

On peut conclure également que le modèle non linéaire de Langmuir est plus adéquat pour les points expérimentaux par utilisation des deux adsorbants. car avec ce modèle on a obtenu des valeurs plus élevées du coefficient de détermination  $R^2$  (entre 0.945-0.961) en les comparant à celles obtenues en appliquant le modèle non linéaire de Freundlich  $R^2$  (entre 0.822-0.867). L'inverse a été remarqué pour les valeurs de  $\chi^2$ .

**Tableau 5** : Paramètres des isothermes d'adsorption des phosphates sur le chitosan et la goethite.

| Isotherme          | Unité                             | Chitosan | Goethite |
|--------------------|-----------------------------------|----------|----------|
| <b>Langmuir</b>    |                                   |          |          |
| $Q^0_{\max}$       | mg/g                              | 3,996    | 3,729    |
| $k_L$              | L/mg                              | 1,203    | 0,607    |
| $R^2_{\text{Adj}}$ | -                                 | 0,931    | 0,951    |
| $R^2$              | -                                 | 0,945    | 0,961    |
| $\chi^2$           | -                                 | 0,116    | 0.068    |
| <b>Freundlich</b>  |                                   |          |          |
| $K_F$              | $((\text{mg/g})/(\text{mg/L}))^n$ | 1,953    | 1,425    |
| $n$                | -                                 | 0,265    | 0,333    |
| $R^2_{\text{Adj}}$ | -                                 | 0,777    | 0,833    |
| $R^2$              | -                                 | 0,822    | 0,867    |
| $\chi^2$           | -                                 | 0,376    | 0,232    |

L'isotherme de Langmuir peut également être interprété pour prédire l'affinité entre les phosphates et le chitosan et la goethite en utilisant le facteur de séparation constant ( $R_L$ ) (sans dimension) du système d'adsorption solide-liquide défini par l'équation suivante (Hall et al, 1966 ; Vunain et al, 2017) :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L}$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale de phosphates (mg/L) et  $k_L$  est la constante de Langmuir.

La condition basée sur les valeurs de  $R_L$  suggère que le processus d'adsorption était :

- Défavorable si  $R_L > 1$ .
- Favorable dans la gamme  $0 < R_L < 1$ .
- Irréversible si  $R_L = 0$ .

Dans notre étude, les valeurs de  $R_L$  se sont avérées être de 0,454-0,04 et 0,622-0,076 pour le chitosan et la goethite respectivement (elles se situent dans la plage de 0 et 1), indiquant ainsi une adsorption favorable des phosphates sur chaque adsorbant.

Les valeurs des constantes d'équilibre de Freundlich ( $n$ ) indiquées dans le tableau 5 sont de 0,916-0,92. Selon la théorie de Freundlich (Tran et al 2017; Amer et al 2017), lorsque  $n < 1$ , l'isotherme d'adsorption devient favorable. Cela permet de confirmer que l'adsorption des phosphates sur le chitosan et la goethite est favorable.

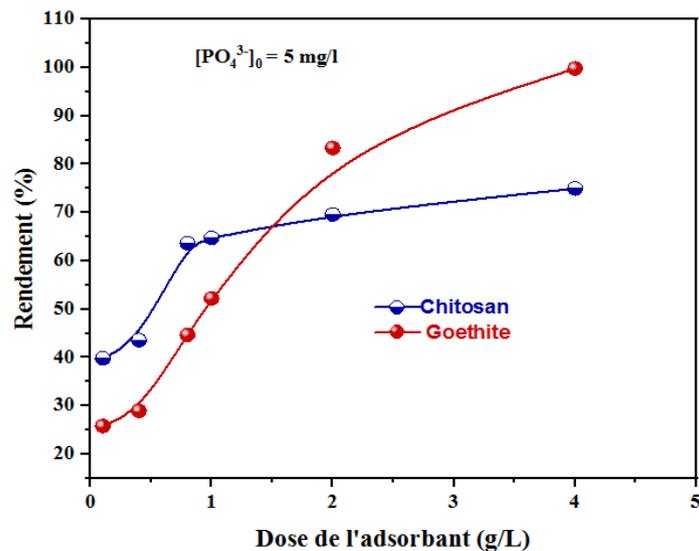
Ces résultats concordent bien avec les observations des rapports précédents concernant l'adsorption du phosphate sur le chitosan et la goethite (Liu et Zhang,2015 ; Ajmal et al.,2018)

### II.2. 5. Effet de la dose de l'adsorbant

Nous avons étudié, l'effet de la dose de chaque adsorbant testé en la faisant varier de 0,1 à 4g/L. Le temps d'agitation a été fixé selon le temps d'équilibre obtenu lors des essais de la cinétique en présence de 5 mg/L de phosphates.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 21. Ces résultats montrent que plus la dose de l'adsorbant augmente on observe une augmentation du rendement d'élimination des phosphates. Ce qui mène à dire que l'augmentation de la dose d'adsorption permet de mettre en disposition des sites d'adsorption en plus pour les ions  $PO_4^{3-}$ .

On peut également observer qu'à des doses entre 0,1 g/L à environ 1,5 g/L le chitosan semble être plus efficace que la goethite. Par contre, au-delà de 1,5g/L de l'adsorbant la goethite devient plus efficace et permet d'aboutir à une élimination proche de 100 % du polluant.



**Figure 21** : Variation du rendement d'élimination des phosphates en fonction de la dose de l'adsorbant (Temps d'agitation (Goethite) = 30 min, temps d'agitation (Chitosan) = 4 heures).

### II.3. Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination des phosphates en solutions synthétiques par adsorption sur la goethite et sur le chitosan.

L'étude comparative des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination des phosphates est assez courte pour la goethite que pour le chitosan. Car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 30 minutes dans le cas de la goethite et 4 heures pour le deuxième adsorbant. En plus de l'échange ionique il peut se produire des réactions de complexation. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption.
- Dans l'intervalle de concentration initiale de  $\text{PO}_4^{3-}$  allant de 1 à 20 mg/L et pour une dose constante de l'adsorbant (1g/L), l'efficacité du traitement subit une nette diminution. Le modèle non linéaire de Langmuir et plus applicable que celui de Freundlich pour les résultats obtenus.
- L'augmentation de la dose de l'adsorbant de 0,1 g/L à 4 g/L améliore l'efficacité de rétention des ions phosphates. Le chitosan est plus efficace que la goethite à faibles doses. A doses élevées la goethite devient plus efficace.

# Conclusion générale

*Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de tester l'efficacité de l'élimination des phosphates par adsorption sur un hydroxyde de fer (goethite) et sur le Deacetylated Chitin, Poly(D-glucosamine) nommé chitosan.

Deux grandes parties ont été nécessaires pour présenter notre travail, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La première partie du mémoire comporte deux chapitres. Le premier chapitre a été consacré à faire une synthèse bibliographique sur les propriétés chimiques des phosphates, leur effets sur la santé et leur présence dans l'environnement et dans les eaux. Il en ressort que ce polluant peut présenter des effets néfastes sur le milieu aquatique (eutrophisation) ainsi sur la santé du consommateur.

Dans le deuxième chapitre il nous a été possible de passer en revue une technique reconnue de l'élimination des phosphates dans les eaux étant l'adsorption.

L'adsorption du phosphate sur un matériau adsorbant est intéressante. Nous avons entamé en bref les aspects théoriques de l'adsorption puis nous avons décrit les résultats de certains travaux rapportés dans la littérature, où cette technique est mise en œuvre.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée a été présentée en deux chapitres.

Dans le premier chapitre nous avons décrit des milieux de dilution, de la bentonite utilisée et du mode opératoire suivi. Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté et discuté les résultats des essais réalisés.

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons testé l'efficacité de l'adsorption des phosphates sur les deux adsorbants choisis. Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée.

- Nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'adsorption. Les résultats obtenus ont montré que pour la goethite atteint son équilibre pendant 30 minutes pour le chitosan pendant 4 heures d'agitation. Au-delà du temps d'équilibre on a constaté un phénomène de désorption. La cinétique de l'adsorption des phosphates suit le modèle pseudo-second ordre avec un coefficient de détermination supérieur à 0,90.

Les phénomènes prédominants dans l'élimination du phosphate par utilisation des deux adsorbants seraient l'échange de d'ions, la complexation et en faible pourcentage la précipitation. La diffusion intraparticule à montrer une double linéarité indiquant l'existence de deux étapes au cours de l'adsorption.

- Dans l'intervalle de concentration initiale de phosphate allant de 1 à 20 mg/l et pour une dose constante de l'adsorbant (1g/l), l'efficacité du traitement a diminuée avec l'augmentation de la teneur initiale en phosphate. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus. Avec une bonne linéarité pour le modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich
- En faisant augmenter la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,1 à 4 g/l, nous avons constaté une amélioration des rendements d'élimination de phosphate.

Pour les deux adsorbant étudiés, il semble que le chitosan est plus efficace que la goethite pour l'élimination des ions phosphates. La goethite peut donner de meilleurs résultats si l'on utilise de fortes doses.

# Références bibliographiques



Références bibliographiques

- Abdallaoui A. (1998) Contribution à l'étude du phosphore et des métaux lourds contenus dans les sédiments et de leur influence sur les phénomènes d'eutrophisation et de la pollution. Cas du bassin versant de l'oued Beht et de la retenue de barrage El Kansera. Thèse Doctorat en Sciences-Physiques. Université Moulay Ismail.
- AFNOR. (1990) Dosage des orthophosphates, des phosphates et du phosphore total. In: AFNOR (Éd.), Eaux Méthodes d'essais. Paris, p. 87–97.
- AFNOR. (2005) Qualité de l'eau, 6<sup>ème</sup> édition : Tome1.Paris
- Ajmal Z., Muhmood A., Usman M., Kizito S., Lu J., Dong R., Wu S (2018) Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics, *Journal of Colloid and Interface Science*, doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.084>
- Allen S J, Mckay G, Porter J F .(2004) Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J Colloid Interface Sci* 280:322–333
- Amer M W and Awwad A M (2017) Removal of Zn (II), Cd(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Nano-Structured Kaolinite, *Asian. J. Chem.* 29 965-69.
- Bansal R.C, Donnet J.B, Stoeckli F. (1988) Active Carbon, New York.
- Bassin J., Kleerebezem R., Dezotti M. , Van M., Loosdrecht. (2012) Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures, *Water Res.* 46 :3805-3816.
- Beaudry J.P (1984) Traitement des eaux, Edition le griffon d'argile, Québec.
- Bhattacharjee S., Darwish N., Shanableh A (2020) Phosphate removal using nanoscale zerovalent iron: Impact of chitosan and humic acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104131. doi:[10.1016/j.jece.2020.104131](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104131)
- Blanchard G, Maunaye M and Martin G (1984) Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water. Res.* 18 1501-07.
- Blandine L. (2003) La pollution par les matières phosphorées en Bretagne Sources, transfert et moyens de lutte. Document technique.
- Boparai HK, Meera J, Dennis MO. (2011) Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J Hazard Mater* 186:458–465
- Brown AM .(2001) A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a microsoft excel spreadsheet. *Comput Methods Programs Biomed* 65:191–200
- Cabanes F. (2006) Déphosphatation Des Effluents: Précipitation et Valorisation Du Phosphore. Thèse de docteur de l'institut national polytechnique de TOULOUSE. 219 p.
- Calvet R. (2003) Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Dunod, Paris
- Cardot. C. (1999) Les traitements de l'eau. Edition Ellipses. Paris.

- Carpenter S. R, Caraco N., Correll D. L., Howarth R. W., Sharpley A. N., Smith V.H. (1998) Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecol. Applic.* 8, 559-568.
- CEMAGREF. (2004) Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, document technique FNDAE n°29.
- Chambers P.A., Guy M., Robertse.S., Chalton M.N., Kentr. , Gagnon C, Foter N. (2001) Les éléments nutritifs et leur impact sur l'environnement au Canada. environnement Canada. Ottawa (Ontario).
- Conley D.J., Paerl H.W., Howarth R.W., Boesch D.F., Seitzinger S.P., Havens K.E., Lancelot C., Likens G.E. (2009) Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus, American Association for the Advancement of Science,.
- Crini G, Badot P. (2010) Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon
- Daifullah AAM, Girgis BS, Gad HMM. (2004) A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects* 235:1-10
- Dassamiour M. (2012) Eléments en traces et valorisation des minerais de phosphate du gisement de Kef Essennoun - Dj. Onk (Algérie Orientale). Thèse. Doctorat En Sciences. Faculté des Sciences de la Terre. Université BADJI MOKHTAR-ANNABA.
- Dechow F. J. (1989) Separation and purification techniques in biotechnology. Noyes Publications.
- Degremont E.G. (1996) Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- Dejardins R.(1997). le traitement des eaux », 2<sup>eme</sup> édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
- Do. D. D. (1998) Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press. doi:10.1016/j.carbpol.2013.07.033
- Durrant A.E., Scrimshaw M.D., Stratful I., Lester, J.N. (1999) Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. *Environmental Technology.* (1999) 20, 749-758.
- Elabed A. (2007) Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application a l'élaboration de charbon actif par activation chimique. Mémoire de Doctorat Chimie. Université Mohammed V. Agdal Rabat, Maroc.
- Encarta En Cyclopédia Deluxe. (2002).
- Errais E. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg.
- Ferro-Garcia. M.A, Rivera-Utrilla. J, Bantista-Teled. I, Moreno-Castilla A.C, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- Freundlich HMF. (1906) Over the adsorption in solution. *Z Phys Chem* 57A:385-470

- Geelhoed J. S., Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H. (1997) Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(12), 2389–2396. doi:10.1016/s0016-7037(97)00096-3
- Ghatee M.H, Zolghadr A.R. (2008) Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid vapor equilibrium.
- Giammar D. E., Hering J. G. (2001) Time scales for sorption-desorption and surface precipitation of uranyl on Goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 332 – 3337.
- Greanga M. (2004) Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable.
- Grossl P. R., Eick M., Sparks D. L., Goldberg S. and Ainsworth C. C. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on Goethite. 2. Kinetic evaluation using a pressure – jump relaxation technique. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 321 – 326.
- Guignard D. (1992) L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- Hall K R, Eagleton L C, Acrivos A and Vermeulen T (1966) Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 212-23.
- Hamdaoui. O, Naffrechoux. E. (2007) Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, *J. Hazard. Mater.*147 401–411.
- Hamilton J.G., Hilger D., Peak D (2016) Mechanisms of tripolyphosphate adsorption and hydrolysis on goethite, *Journal of Colloid and Interface Science*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2016.12.036>
- Hillel D. (1979) L'eau et le sol. Principes et processus physiques. Vander Ed., Paris, 288 p.
- Ho .Y.S, McKay .G, (1998) Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE, Vol 76 (Part B)*, pp. 332-340.
- Holt M. (2000) Sources of chemical contaminants and routes into the freshwater environment, *Food and chemical toxicology* 38: S21-S27.
- Hongshao Z., Stanforth R. (2001) Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite, *Environmental Science & Technology* 35: 4753-4757.
- Ifuku S, Ikuta A, Egusa M, Kaminaka H, Izawa H, Morimoto M, Saimoto H (2013) Preparation of high-strength transparent chitosan film reinforced with surface-deacetylated chitin nanofibers. *Carbohydrate polymers* 98(1), 1198-1202.
- Ikem A., Odueyungbo S., Egiebor N. O., Nyavor K. (2002) Chemical quality of bottled waters from three cities in eastern Alabama. *Sci. Tot. Env.*, 285, 165-175.
- Karine F. (2004) Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques thèse de doctorat en Sciences, spécialité chimie université de Reims Champagne-Ardenne.
- Keddal H. Yao N'Dri J. (2008) Ingénieur consultant en génie rural .2. Jean Yao N'driéleve Ingénieur Au CRESA/IAV Hassan II. impacts de l'intensification agricole sur la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines. *Revue HTE N°138* Sept-Déc.

- Keller J. U., Staudt R. (2005) Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer science + Business Media, Inc, Boston, United States of America.
- Kellil A., Bensafia D. (2003) Elimination des phosphates par filtration directe sur lit de sable, Rev, Sci, Eau, 16, 3, 317-332.
- Kumar KV, Sivanesan S (2006) Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and nonlinear method. J Hazard Mater B129:147–150
- Lagergren, S (1898) About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Handl.* 24 1-39
- Langmuir I (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J Am Chem Soc 38(11):2221–2295
- Liu X., Zhang L (2015) Removal of phosphate anions using the modified chitosan beads: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. Powder Technology, 277, 112–119. doi:10.1016/j.powtec.2015.02.055
- Manceau A., Marcus M. A., Tamura N. (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron Xray techniques in applications of Synchrotron Radiation in Low temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America». 49: 341-428.
- MASEL.R.I. (1996) Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, New York: Wiley Interscience, 818.
- Memento. techniques de l'eau (1989) Tome1.dégrément.eddition du cinquanteaire.9eme ED.France .
- Mihoub A. (2012) Dynamique du phosphore dans le système sol-plante et conditions pédoclimatiques sahariennes. Thèse de Magister en sciences agronomique, Université de Ouargla.
- Milmile S.N., Pande J.V., Karmakar S., Bansawal A., Chakrabarti T., Biniwale R.B (2011) Equilibrium isotherm and kinetic modeling of the adsorption of nitrates by anion exchange Indion NSSR resin, Desalination 276 :38-44.
- Ndikubwayo, P (2007) Utilisation du chitosane et de l'alun dans le traitement des eaux potables, Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de maitrise Es Sciences Appliquées, Département de Génie civil, Université Sherbooke.
- Nilsson, N., Lövgren, L., Sjöberg, S (1992) Phosphate complexation at the surface of goethite. Chemical Speciation & Bioavailability, 4(4), 121–130. doi:10.1080/09542299.1992.11083190
- Nowack B., Stone A. T (2006) Competitive adsorption of phosphate and phosphonates onto goethite. Water Research, 40(11), 2201–2209. doi:10.1016/j.watres.2006.03.018
- Ooi, K. Sonoda, A. Makita, Y. Torimura, M (2017) Comparative study on phosphate adsorption by inorganic and organic adsorbents from a diluted solution, Journal of Environmental Chemical Engineering 5: 3181-3189.
- Ouakouak A, Youcef L (2016) Phosphates Removal by Activated Carbon. Sensor Letters Journal, Vol 14, n°6, pp 600-605. doi:10.1166/sl.2016.3664.

- Piccin JS, Vieira MLG, Goncalves JO, Dotto GL, Pinto LAA (2009) Adsorption of FD&C Red No. 40 by chitosan: Isotherms analysis. *J Food Eng* 95, 16-20. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.03.017
- Potelon et Zysman (1998) *Le guide des analyses de l'eau potable*, Edition, la lettre de cadre Territorial, Voiron, France.
- Puri C, Sumana G (2018) Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite. *Appl Clay Sci* 166:102–112
- Ren Z., Shao L., Zhang G (2012) Adsorption of phosphate from aqueous solution using an iron–zirconium binary oxide sorbent, *Water, Air, Soil Pollut.* 223 : 4221-4231.
- Robert .L (1989) *Opération unitaire- Adsorption*, Techniques de l'ingénieur J2730
- Rodier J. (1984) *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer*, Ed. Dunod, Paris.
- Rodier J. (1996) *L'analyse de l'eau*. 8ème édition, Dunod, Paris, 1383 pp.
- RPA (Risk & Policy Analysts Limited). (2006) *Non-surfactant Organic Ingredients and Zeolite based Detergents*.
- SAGEP (2006) *Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif*, (EAU DE PARIE) :document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie(SAGEP),conf2006/62,p 8,10,13,14,.15 ,18,26.27,56.
- Senesi. N, Chen. Y, Gerstl. Z, Chen. Y, Mingelgrin. U, Yaron. B (1989) Editors, springer-Verlag, Berlin, p. 37-90.
- Shanableh A.M., Elsergany M.M. (2013) Removal of phosphate from water using six Al-, Fe-, and Al-Femodified bentonite adsorbents, *Journal of Environmental Science and Health, part A* 48 223-231.
- Slasli M.A. (2002) *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*. Thèse de Doctorat. Université de Neuchâtel. Suisse.
- Sowmya S., Meenakshi (2013) An efficient and regenerable quaternary amine modified chitosan beads for the removal of nitrate and phosphate anions, *J. Environ Chem Eng.* 1: 906-915.
- Stephen Inbaraj. B, Chiu. C.P, Chen. B.H (2008) Effects of temperature and pH on adsorption of basic brown 1 by the bacterial biopolymer poly(c-glutamic acid). *Bioresource Technology* 99 -1026–1035
- Sun. L.M., Meunier. F. (2003) *Adsorption. Aspects théoriques*. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.
- Szymczyk P., Filipkowska U., Józwiak T., Kuczajowska-Zadrożna M. (2016) Phosphate removal from aqueous solutions by chitin and chitosan in flakes *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*, Volume XXI, 192-202. doi: 10.15259/PCACD.21.21
- Tran HN, You SJ, Hosseini-Bandegharai A, Chao HP (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Res* 120:88–116

- UE. (2002). Phosphates and alternative detergent builders – final report. Rapport No. UC 4011 de l'Union Européenne (UE), 172 pp.
- Vunain E, Kenneth D and Biswick T 2017 Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies, *Appl. Water Sci.* 7 4301–19
- Weber W J , Morris JC (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 31–60
- Weber. W J, McGinley. R. M, Katz. L. E. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *J. Water. Research.*, 25, 499-528
- Weeber .w.J, Van vliet b.M. (1980) Fundamental concepts for application of activated carbon in water and waste water treatment, in activated adsorption of organics from the aqueous phase, Ed. by SUFFET I. Hand MAC GUIRE J.M, Ann. arbor Science, Michigan (USA), 1,15-41.
- Wu T, Sun Q, Fang G, Cui P, Liu C, Alves ME, Qin W, Zhou D, Shi Z, Wang Y (2019) Unraveling the effects of gallic acid on Sb(III) adsorption and oxidation on goethite. *Chem Eng J* 369:414–421
- Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M.K. (2015) Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*, N° 94, pp.402-409, doi :10.1016/j.psep.2014.09.005
- Youcef L., Achour S. (2005) Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. *LARHYSS Journal*, 4, 129-140, Biskra, Algérie.

**Liens :**

MSEC, site web :

[https://www.google.dz/?gws\\_rd=cr,ssl&ei=SiJjVcCyJcOtswHcvYE4#q=+source+de+phosphate%28+municipalit%C3%A9+de+Sain-+Elie+caxton+3001%29](https://www.google.dz/?gws_rd=cr,ssl&ei=SiJjVcCyJcOtswHcvYE4#q=+source+de+phosphate%28+municipalit%C3%A9+de+Sain-+Elie+caxton+3001%29)