

Contribution à l'étude de l'immobilisation des ions plomb en solution aqueuse par l'adsorption sur le phosphate naturel

Contribution to the study of the immobilization of lead ions from aqueous solution by adsorption on natural phosphate

Naima Filali*, Radia Mazouz, Abdallah Hamel, Zhour Hattab & Kamel Guerfi

Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, Faculté des Sciences,
Département de Chimie, Université Badji Mokhtar Annaba, BP 12, 23000, Algérie

Soumis le : 26.06.2013

Révisé le : 29.05.2014

Accepté le : 08.09.2014

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تثبيت أيونات الرصاص (Pb^{2+}) من محلول مائي بواسطة الإدمصاص على الفوسفات الطبيعي (PN). أظهرت عدة تجارب لدراسة تأثير بعض العوامل (كتلة الفوسفات الطبيعي، درجة الحموضة، وقت التوازن ودرجة الحرارة) أن السعة العظمى للإدمصاص هي 12.50 مع.غ⁻¹، من أجل تركيز أولي 50 مع.ل⁻¹ بكمية قدرها 4 غ.ل⁻¹ ودرجة حموضة ما بين 5 و 6 في مدة زمنية قدرها 60 دقيقة عند درجة حرارة تساوي 25 °م. فضلا عن ذلك فإن حركية الإدمصاص لأيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي تتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية بشكل أفضل في درجات حرارة مختلفة (25، 35 و 45 °م). وحسب قيم (ΔH° , ΔG° و ΔS°) فإن عملية تثبيت أيونات الرصاص على الفوسفات الطبيعي هي عملية ناشرة للحرارة وتلقائية.

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

Résumé

Le présent travail a pour objectif l'étude de l'immobilisation des ions plomb (Pb^{2+}) dans une solution aqueuse par adsorption sur un phosphate naturel (PN). Des essais en batch ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la masse de phosphate naturel, du pH, du temps de contact et de la température. La capacité ultime d'adsorption trouvée pour une concentration $C_{Pb^{2+}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ et une masse phosphate = 4 g.L⁻¹; à pH, variant entre 5 et 6, pendant 60 min de contact, et à une température de 25 °C, est $Q_e = 12.50 \text{ mg.g}^{-1}$. À différentes températures (25, 35 et 45 °C), l'équilibre adsorbant-adsorbat a été bien décrit par le modèle cinétique de pseudo-second ordre. L'étude des paramètres thermodynamiques (ΔH° , ΔG° et ΔS°) montre que le processus de fixation des Pb^{2+} par PN est exothermique et spontané.

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

Abstract

The aim of this work is to study to the fixation of lead ions (Pb^{2+}) in aqueous solution by adsorption on natural phosphate (NP). Batch tests were conducted to study the effect of the mass of phosphate, pH, contact time and temperature. Ultimate adsorption capacity for a concentration $C_{Pb^{2+}} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ and a mass of phosphate 4 g.L⁻¹ at pH between 5 to 6, for 60 minutes of contact and at a temperature of 25 °C, is $Q_e = 12.50 \text{ mg.g}^{-1}$. The kinetic model of pseudo-second-order is the best in the description of the evolution of removing lead ions at different temperatures (25, 35 and 45 °C). According to the thermodynamic parameters (ΔH° , ΔG° and ΔS°) it is shown that the binding of Pb^{2+} by PN is an exothermic and spontaneous process.

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

Auteur correspondant : filali_naima@yahoo.com

1. INTRODUCTION

L'industrialisation rapide et l'urbanisation ont entraîné la détérioration de la qualité de l'eau, de l'air et du sol. Les eaux naturelles sont contaminées par les métaux lourds provenant de l'exploitation minière, des déchets et rejets industriels. L'augmentation considérable de l'utilisation de ces éléments au cours des dernières décennies a finalement abouti à un accroissement du flux des substances métalliques dans l'environnement [1]. Les métaux lourds ont particulièrement posé une menace sérieuse pour la faune et la flore en raison de leur bioaccumulation, leurs propriétés non biodégradables et leur toxicité [2, 3]. Les métaux couramment rencontrés (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{6+} , Co^{2+} , etc.) sont toxiques, tant sous leur forme chimiquement combinée que sous la forme élémentaire [1]. La pollution due au plomb a été reconnue comme une menace potentielle [4]. L'exposition à des niveaux excessifs de plomb dans l'environnement crée des effets néfastes sur la santé et provoque des problèmes de pollution [5]. Il devient de plus en plus important de développer des méthodologies pour l'assainissement des sites contaminés par le Pb^{2+} . Les technologies conventionnelles pour l'élimination des ions de métaux lourds à partir de solutions aqueuses sont la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'osmose inverse, le traitement électrochimique et la sorption [6]. Parmi celles-ci, la sorption est une technologie prometteuse pour pallier au problème de pollution, étant donné qu'elle présente plusieurs avantages (efficacité, manipulation facile, disponibilité de différents adsorbants et haute rentabilité) [7]. Les minéraux phosphatés ont montré un potentiel élevé pour immobiliser certains ions de métaux lourds [1, 8-13]. Toutes les sources de phosphate inorganique sont des apatites, qui proviennent de différentes origines (minérale, synthétique). Ils ont été utilisés comme adsorbants [9, 14-18]. La composition des phosphates naturels varie d'un gisement à un autre et, selon la situation géographique et les conditions climatiques de la région. Ceci est en parfait accord avec la littérature [4] qui montrent une corrélation entre la composition le processus d'adsorption.

L'objectif de cette étude est de vérifier la possibilité d'emploi du phosphate naturel du gisement de Djebel Onk (Est Algérien) comme

support pour l'immobilisation des ions de plomb à partir de la solution aqueuse.

A cet effet, les différents paramètres qui contrôlent l'immobilisation des Pb^{2+} par le PN (mass solide, pH solution, temps contact et température) ont été optimisés, suivi d'une étude cinétique et thermodynamique.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Matériels

L'échantillon de phosphate naturel utilisé dans cette étude est fourni par l'Entreprise (FERPHOS) Algérie. Il provient du gisement de Djebel Onk, de l'Est Algérien. Le matériau est lavé à l'eau bidistillée plusieurs fois jusqu'à pH constant. Le filtrat est séché dans une étuve à température 105-110 °C pendant 24 heures, puis broyé et tamisé. La distribution de taille est mesurée à l'aide d'un granulomètre laser (MASTER SIZER Malvern), dont le diamètre est compris entre 100 μm et 200 μm . L'analyse chimique du phosphate est effectuée par FERPHOS. L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon est réalisée à l'aide d'un analyseur (STA 409 C, NETZSCH). Le matériau est chauffé jusqu'à 1100 °C avec une vitesse de montée en température de 5 °C.mn⁻¹. La spectroscopie infrarouge à transformée de fourier FTIR (spectrophotomètre 8400S SHIMADZU) a été utilisée pour analyser les groupes fonctionnels sur la surface de PN, dans le domaine spectral de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . La composition minéralogique des échantillons PN a été déterminée par diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre Philips équipé d'une anticathode de $CuK\alpha$. La morphologie de phosphate naturel a été caractérisée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type HITACHI S2600 N. La poudre a été déposée sur un support de 12mm de diamètre après métallisation avec du platine. La mesure de la surface spécifique à l'azote (77 K) a été effectuée sur l'échantillon de PN à l'aide d'un appareil de type Micromeritics ASAP 2010.

2.2 Méthodes

Selon les travaux d'Eda Keleş *et al.* [4], la concentration de la solution aqueuse de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$ de qualité analytique est de 50 mg.L⁻¹. Une masse de PN de 0.8 g est mise en suspension dans un volume 200 mL de

solution de Pb^{2+} à 50 mg.L^{-1} . Cinq valeurs de pH (3, 4, 5, 6, et 7) sont utilisées, le tout est agité pendant 60 mn. Les pH des solutions sont ajustés par l'addition d'une solution HNO_3 à 0.5 M. Dans une série de tubes en Pyrex, on place différentes masses de PN ($0.5-5 \text{ g.L}^{-1}$) en ajoutant un volume de 20 mL de solution aqueuse de Pb^{2+} de concentration 50 mg.L^{-1} . Le pH des différentes suspensions a été maintenu entre 5 et 6. La cinétique d'adsorption de Pb^{2+} aux différentes températures (25, 35 et $45 \text{ }^\circ\text{C}$), a été réalisée selon le protocole expérimental suivant: dans un réacteur; on introduit une masse de 2 g de PN et un volume de 500 mL de solution du Pb^{2+} à 50 mg.L^{-1} , le pH du mélange est ajusté entre 5 et 6. La solution est agitée à une vitesse 100 trs.min^{-1} pendant 4 heures à l'aide d'un agitateur mécanique. Au fil du temps, on prélève un volume constant de surnageant et on dose le filtrat par un spectrophotomètre d'absorption atomique (thermoFisher SOLAAR M6). Les effets thermiques sont étudiés pour trois températures: (25, 35 et $45 \text{ }^\circ\text{C}$). L'étude thermodynamique est réalisée avec une solution de concentration initiale (Pb^{2+}) de 50 mg.L^{-1} ; à pH entre 5 et 6 et sous une vitesse d'agitation 100 trs.min^{-1} pendant 4 heures.

L'efficacité d'élimination de Pb^{2+} est calculée par l'équation (1):

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100\% \quad (1)$$

Où, R est le rendement (%); C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre (mg.L^{-1})

La quantité adsorbée de Pb^{2+} est déterminée par la méthode de reste selon l'équation (2):

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Où, Q_e est la capacité d'adsorption d'équilibre (mg.g^{-1}); C_0 et C_e sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre (mg.L^{-1}); V est le volume de solution (L); m est la masse de l'adsorbant (g).

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Caractérisation de l'adsorbant

Les apatites constituent une famille importante de composés solides de formule générale $M_{10}(XO_4)_6Y_2$ où Me^{2+} est un cation divalent, $(XO_4)^{3-}$ est un anion trivalent et Y est un anion monovalent [19-21] La composition

chimique de l'échantillon PN est déterminée par voie humide donnée par le laboratoire de FERPHOS (Tab. 1).

Les analyses correspondent à la composition du minéral dominant, apatite, dans les roches, et les rapports moyens de 1.44 et 0.10 sont respectivement de CaO/P_2O_5 et F/P_2O_5 , compris dans l'intervalle de la composition de l'apatite [22]. D'après ces résultats (Tab.1), cette roche est composée principalement de fluorapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ [23].

L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon est présentée par les courbes de TG et DTG (Fig. 1) dans la gamme allant de l'ambiante jusqu'à 1100°C en atmosphère neutre.

La perte de masse totale au cours de l'analyse thermogravimétrique peut être divisée en trois étapes principales en relation avec trois domaines de températures [24]:

Première étape: la perte de poids d'eau à $T \approx 100 \text{ }^\circ\text{C}$ est de 0.25%,

deuxième étape: la décomposition de la matière organique est de 0.75% à $150 \text{ }^\circ\text{C} < T < 400 \text{ }^\circ\text{C}$

troisième étape: une perte de masse principale de 3.38% attribuée à la décomposition des carbonates dans un intervalle $650 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

La spectroscopie (FTIR) est souvent utilisée pour caractériser les groupes fonctionnels qui rendent possible le comportement d'absorption. Le spectre de FTIR de l'échantillon PN avant l'adsorption de Pb^{2+} est représenté sur la figure 2. Le spectre montre un grand nombre de pics d'absorption, ce qui indique la présence de différents types de groupes fonctionnels dans l'échantillon de PN.

La bande intense située à 1040 cm^{-1} est attribuée au groupement PO_4^{3-} correspondant au domaine des bandes de vibration de valence antisymétrique de la liaison P-O [24-28].

Les doublets relativement peu intenses localisés vers 870 et 1450 cm^{-1} sont en accord avec les valeurs reportées dans la littérature indiquant la présence des ions CO_3^{2-} [4, 6, 24, 28, 30]. Une large bande d'absorption située vers 3500 cm^{-1} indique la présence des molécules d'eau et/ou groupements hydroxyles [4, 6, 24, 30].

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) montre que le principal minéral est effectivement de l'apatite (Fig. 3). Toutes les raies de la fluoroapatite correspondent à celle du PN qui coïncide avec la fiche JCPDS (JCPDS dossier n ° 15-876 (FA), le Centre international pour les données de diffraction).

Tableau 1. Composition chimique de PN en poids.

Elets	P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	F	Cl	M.O	H
%	29.04	49.89	1.15	7.18	2.14	0.31	0.39	3.22	0.15	1.21	3.68	0.04	0.26	0.76

Elets : Elément, % : en poids, M.O : Matière organique, H : Humidité.

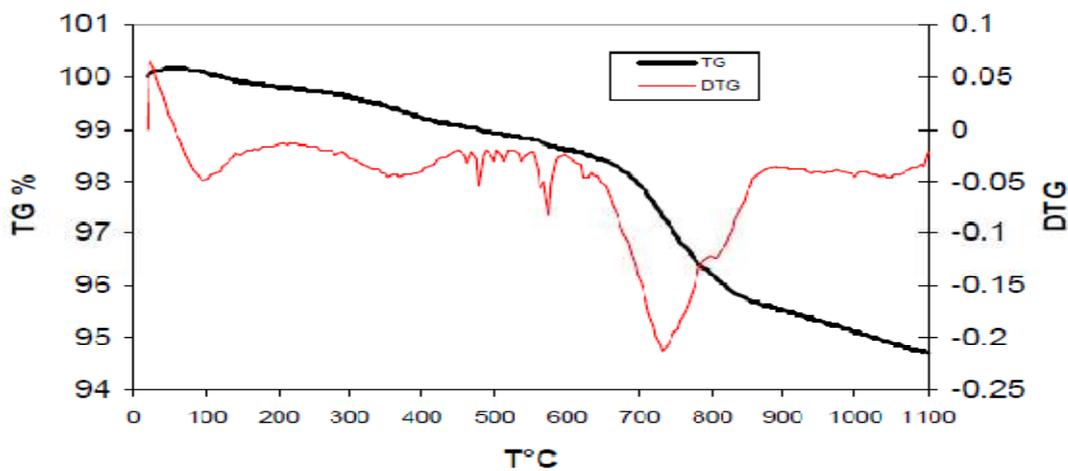


Figure 1. Courbe d'analyse thermogravimétrique (TG et DTG) de phosphate naturel.

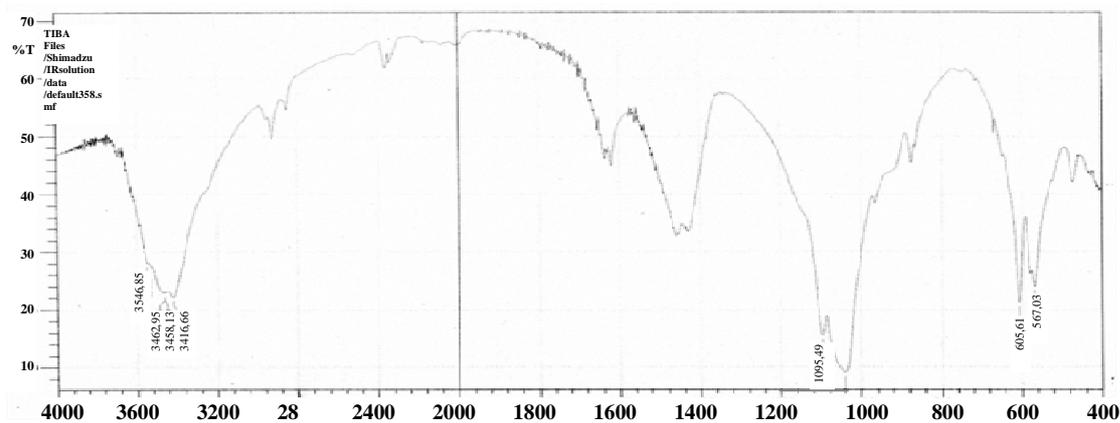


Figure 2. Spectre FTIR de phosphate naturel.

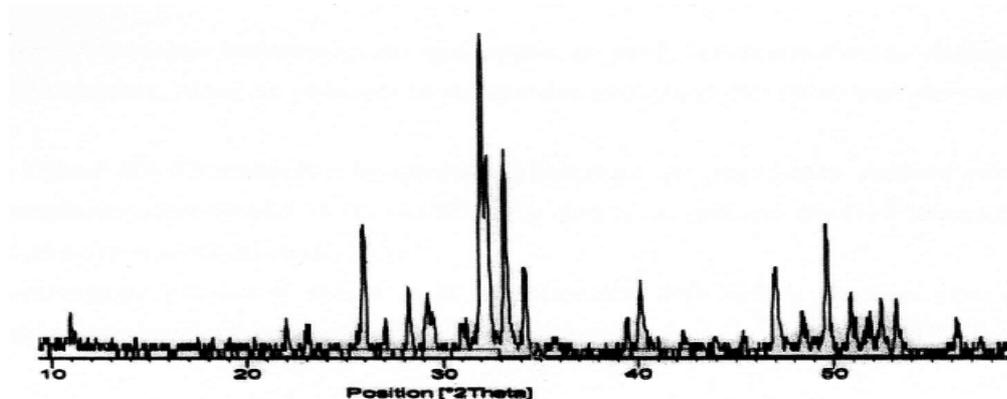


Figure 3. Diffractogramme du DRX de PN.

Les photographies obtenues à différents agrandissements sont présentées sur la figure. 4. L'image (a) montre que les particules du PN sont d'une forme particulière, par contre on remarque que pour un agrandissement plus important, image (b), la roche est bien agglomérée, résultant de la juxtaposition de cristallites de petite taille de l'ordre de quelques microns, image (d). Ces cristallites ont la forme de bâtonnets et de section hexagonale, image (c), caractéristiques des apatites. On remarque aussi que la surface de l'apatite présente un aspect relativement lisse.

La surface spécifique de l'échantillon PN a été déterminée par la technique de B.E.T à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote à la température liquide (77 K) [31], et est égale à $5.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

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

On utilise les rapports molaires de $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ et $\text{F}/\text{P}_2\text{O}_5$ pour comparer les phosphates naturels de différents gisements. D'après le tableau 2 on constate une différence significative entre notre PN et les autres, à l'exception de PN Tunisien qui se trouve dans la même région.

3.3 Effet du pH

L'effet du pH sur l'élimination de Pb^{2+} à partir d'un milieu aqueux est un facteur très important [32]. Ainsi, il est un des paramètres les plus critiques dans le processus d'adsorption des ions métalliques à partir des solutions aqueuses [4]. Son influence sur la fixation des ions de métaux lourds affecte non seulement la charge de surface de l'adsorbant, mais aussi la spéciation des métaux lourds en solution. Les cations métalliques en solution aqueuse peuvent

être convertis en différents produits d'hydrolyse insolubles en raison du changement de pH (Fig. 5) [33, 34]. Ainsi, l'effet du pH initial sur l'immobilisation des Pb^{2+} sur le PN est présenté par la figure 6 et révèle l'effet du pH sur le rendement de fixation de Pb^{2+} . L'adsorption des ions de plomb a augmenté considérablement avec la valeur du pH (3 à 4). Les résultats peuvent être expliqués sur la base de la concurrence entre Pb^{2+} et H_3O^+ pour les sites d'adsorption sur le PN. Aux faibles valeurs de pH, la surface d'adsorbant serait également entourée par un excès de H_3O^+ qui diminue l'interaction avec les sites de PN par des forces de répulsion [35], et la dissolution du phosphate naturel, ce qui montre une faible adsorption de Pb^{2+} . Cependant, au-delà de pH 4, aucune augmentation n'a été observée. L'effet du pH n'a pas été étudié au-delà de pH 7 en raison de la précipitation de Pb^{2+} sous forme d'hydroxyde (pyromorphite) [1, 6, 32, 36]. Par conséquent, nos expériences ont été réalisées dans un intervalle de pH entre 5 et 6, afin d'éviter le phénomène de dissolution et précipitation de l'hydroxyde au cours du processus d'adsorption (Fig. 6). Des études antérieures ont également signalé que l'adsorption maximale de Pb^{2+} a été observée à pH égal à 5 [4].

3.4 Effet de la dose PN

L'effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption de Pb^{2+} à une concentration de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à des doses différentes de PN ($0.5\text{-}5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) est présentée sur la figure 7.

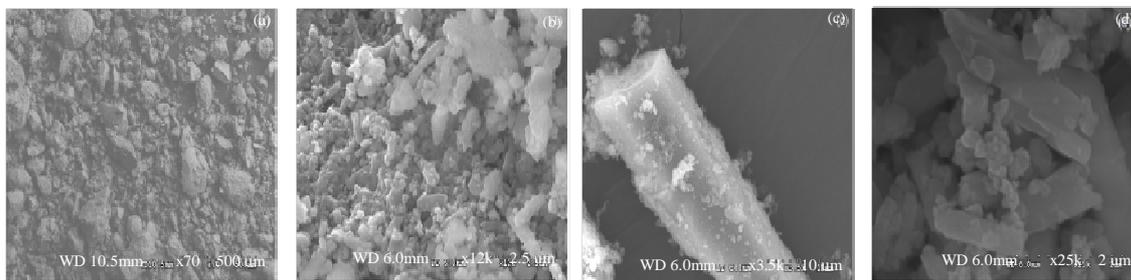


Figure 4. Micrographies MEB de PN à différents agrandissements.

Tableau 2. Comparaison des phosphates naturels provenant des différents gisements.

Phosphate naturel	Rapports molaires		Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Références
	CaO/P ₂ O ₅	F/P ₂ O ₅		
Rapport théorique	1.44	0.10	-	[22]
Algérie	1.72	0.13	5.20	Ce travail
Inde	2.61	0.08	-	[1]
Turquie	9.27	0.06	-	[4]
Tunisie	1.71	0.10	13.5	[6]
Maroc	-	-	14.9	[32]

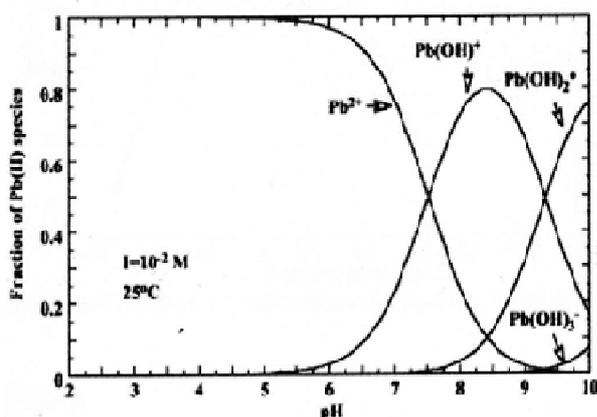


Figure 5. Distribution de Pb²⁺ comme espèces en fonction du pH.

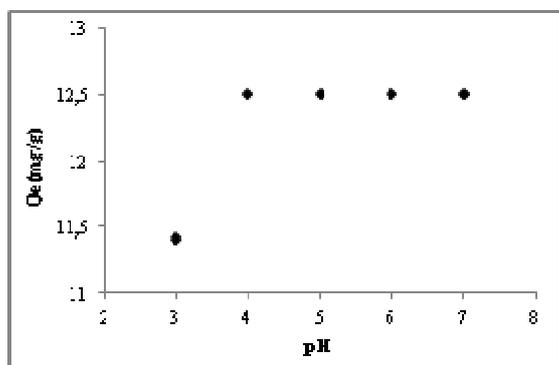


Figure 6. Effet du pH sur l'adsorption de Pb²⁺.

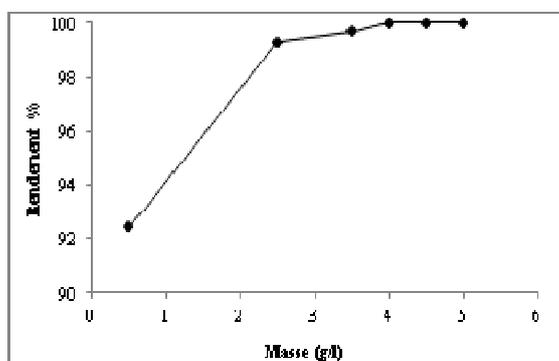


Figure 7. Effet de la quantité d'adsorbant sur l'adsorption de Pb²⁺.

L'augmentation rapide du rendement (R%) de fixation est dû à une grande disponibilité des sites actifs, ce qui facilite la fixation des ions métalliques dans les sites [37]. A partir d'une masse 2.5 g de PN, le taux de fixation tend à se stabiliser avec apparition d'un palier de saturation au-delà de cette masse. Au dessus de 4.0 g.L⁻¹, le taux d'immobilisation de Pb²⁺ reste constant. La masse utilisée dans les expériences ultérieures est de 4.0 g.L⁻¹.

3.5 Effet de la température sur la cinétique d'adsorption d'ions plomb

Le mécanisme d'adsorption qu'il soit chimique ou physique est souvent un indicateur important pour décrire le type et le niveau des interactions entre adsorbats-adsorbants. Si l'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, il peut être indicatif d'une physisorption et l'inverse est généralement vrai pour une chimisorption [32]. Cependant, il y a un certain nombre de cas contradictoires dans la littérature [36]. L'effet de la température sur l'élimination des métaux a été étudié par de nombreux chercheurs [37-43].

Nous constatons que l'élimination de Pb²⁺ augmente fortement, cela indique qu'il y a une adsorption élevée jusqu'à une heure. Aucune augmentation notable n'a été observée au-delà de cette période (Fig. 8). Les sites d'adsorption sur le PN sont recouverts rapidement par les ions Pb²⁺ et le taux d'adsorption dépend de la vitesse à laquelle les ions métalliques ont été transférés de la phase liquide vers les sites [44]. Les sites actifs sont saturés et les ions Pb²⁺ ne peuvent plus s'adsorber indépendamment de la température.

3.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés afin de comprendre le mécanisme de processus et l'estimation des performances des

adsorbants pour l'élimination des métaux. Parmi ces modèles on peut citer: le pseudo-premier ordre (PFO) défini par Lagergren et décrit par Chang *et al* et Sivara *et al*. [45, 46], le modèle de pseudo-second ordre (PSO) [45], le modèle Elovich [47] et le modèle de diffusion intraparticulaire [48].

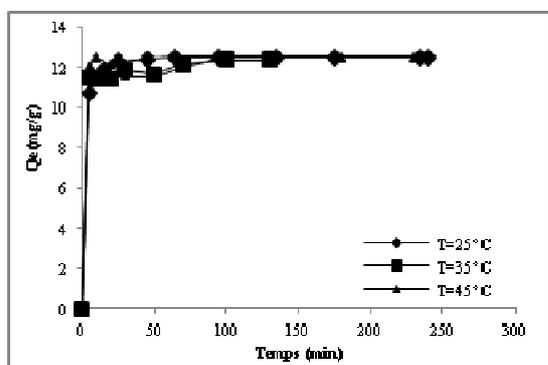


Figure 8. Effet de la température sur la cinétique d'adsorption des Pb²⁺ par PN.

Les différents paramètres cinétiques calculés par la régression linéaire (Fig. 9) pour différentes températures sont consignés dans le tableau 3. A partir de ces résultats, il peut être conclu que les coefficients de corrélation (R²) pour les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et d'Elovich sont plus faibles que celui de pseudo-second ordre. Donc ces deux derniers ne décrivent pas mieux le processus d'adsorption, ce qui indique que le modèle

pseudo-second ordre décrit mieux le processus d'adsorption de Pb²⁺ sur le PN pour les températures choisies. En outre, les valeurs calculées Q_{e,cal} par le pseudo-second ordre concorde très bien avec les valeurs expérimentales Q_{e,exp}.

Les valeurs de la capacité d'adsorption calculées à partir de pseudo-second ordre sont presque constantes, alors que la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la température. Ces résultats montrent que la température élevée ne favorise pas l'adsorption. Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et Elovich ne peuvent pas identifier le mécanisme de diffusion, donc les résultats de la cinétique obtenus sont traités par le modèle de diffusion intra-particulaire où on peut contrôler la vitesse de la diffusion [49-51]. Pour un procédé d'adsorption solide-liquide, le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par le transfert de masse externe (couche limite de diffusion) ou diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Les trois étapes consécutives dans l'adsorption d'un adsorbant-adsorbant sont: (i) le transport du soluté à la surface extérieure de l'adsorbant (diffusion du film), (ii) le transport de soluté dans les pores de l'adsorbant (diffusion dans le pore) et (iii) l'adsorption du soluté à la surface intérieure de l'adsorbant. La troisième étape est supposée être rapide et considérée comme négligeable. Ainsi, les étapes (i) et (ii) sont considérées comme étant les étapes principales contrôlant la vitesse [52].

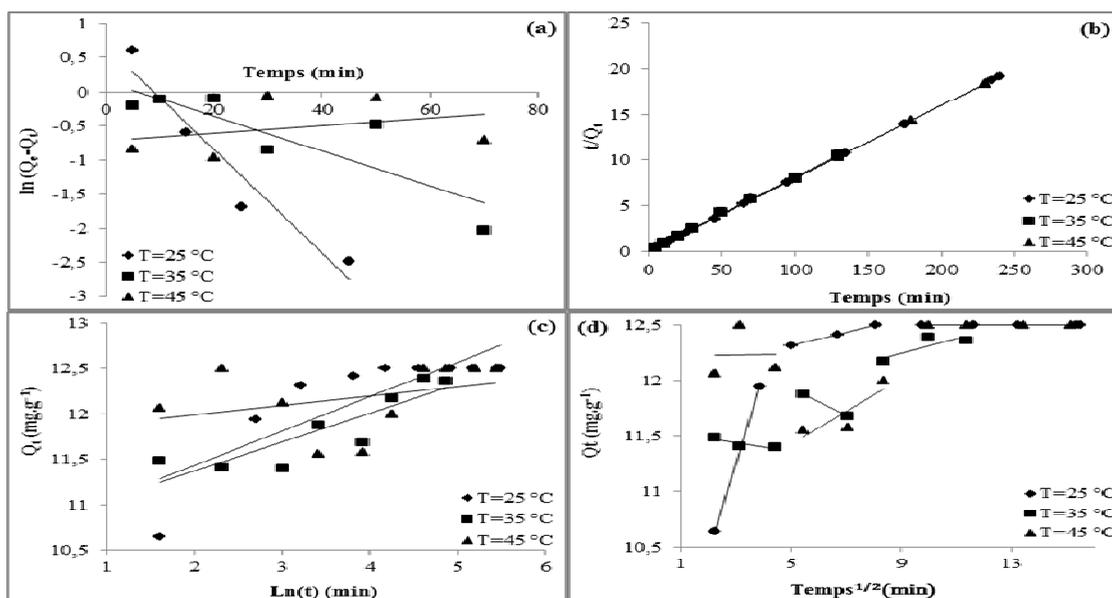


Figure 9. Régressions linéaires des différents modèles cinétiques à différentes températures. (a) PFO, (b) PSO, (c) Elovich et (d) Diffusion intraparticulaire.

Tableau 3. Valeurs des paramètres cinétiques et coefficient de corrélation (R^2) pour l'adsorption de Pb^{2+} par le phosphate naturel.

Forme linéaire de modèle	Paramètres	Température °C			
		25	35	45	
PFO	$Q_{e,exp}$	12.50	12.17	12.00	
	$Q_{e,cal}$	1.58	1.11	0.65	
	K	0.10	0.02	0.00	
	R^2	0.893	0.754	0.000	
PSO	$Q_{e,cal}$	12.53	12.42	12.58	
	K	0.25	0.07	0.05	
	h_0	11.11	40.00	8.21	
	R^2	1.000	0.999	0.999	
Elovich	A	2.69	1.70	5.03	
	β	0.59	0.50	0.63	
	R^2	0.628	0.627	0.513	
	t_0	0.30	0.45	0.18	
	D^*10^{11}	0.77	0.50	0.50	
Diffusion intraparticulaire	Type I	K	0.62	0.10	0.00
	Type I	C_i	8.87	11.55	12.22
		R^2	0.96	0.43	0.00
		Type II	K	0.00	0.15
	Type II	C_i	12.01	12.53	10.68
		R^2	0.37	0.77	0.74
		Type III	K	0.00	0.00
	Type III	C_i	12.50	11.67	12.50
		R^2	0.00	0.00	0.00

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine (C_i) dans le tableau 3 donnent aussi une idée de l'épaisseur de la couche limite: si la régression linéaire passe par l'origine, la diffusion des particules serait l'étape de contrôle [53]. Sinon, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse, mais aussi une certaine couche limite de diffusion qui contrôle l'adsorption [49]. L'effet de la couche limite est proportionnel à l'augmentation de l'intersection. A savoir, une augmentation de la valeur de C_i indique l'abondance de soluté adsorbé sur la couche limite [54]. Par ailleurs, d'autres processus cinétiques d'adsorption peuvent fonctionner simultanément [49]. Nos résultats montrent bien que la diffusion intra-particule a été impliquée dans le processus d'adsorption, où elle n'était pas la seule étape de contrôle de la vitesse. Pour confirmer cette explication, il suffit de calculer les valeurs de diffusion dans les pores (D_p) pour l'adsorption de Pb^{2+} sur PN à différentes températures utilisant l'équation (3) [55, 56]

$$D_p = \frac{0.03r_0^2}{t_{1/2}} \quad (3)$$

Où D_p est le coefficient de la diffusion dans les pores avec l'unité $cm^2.s^{-1}$, $t_{1/2}$ est le temps de demi-adsorption (s) et r_0 est le rayon de la particule d'adsorbant en cm. Les résultats sont présentés dans le tableau 3. Selon les travaux de Michelson *et al.* [55], les valeurs de D_p varient entre 10^{-11} à $10^{-13} cm^2.s^{-1}$ et elles reflètent la diffusion dans les pores qui est l'étape limitant la réaction, tandis que les valeurs entre 10^{-6} à $10^{-8} cm^2.s^{-1}$ indiqueraient l'implication du film de diffusion.

Par conséquent, on peut dire que le système d'adsorption étudié confirme mieux le modèle de pseudo-second ordre en raison de la valeur élevée de coefficient de corrélation (R^2), tel que rapporté par Mathialagan et Viraraghavan [57] entre les résultats expérimentaux ($Q_{e,exp}$) et calculés ($Q_{e,cal}$). L'explication du mécanisme associé à l'adsorption de Pb^{2+} sur le PN à une échelle de temps est un processus chimique qui est basé sur l'hypothèse de l'étape cinétiquement déterminante, donc elle peut être une chimisorption qui implique les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre adsorbant-adsorbant [52, 58-61]. Les valeurs de R^2 , obtenues à partir du modèle

cinétique de diffusion intra-particules sont inférieures à celles du modèle de pseudo-second ordre, mais ce modèle indique que l'adsorption de Pb²⁺ sur le PN peut être suivie par une diffusion intra-particulaire jusqu'à 60mn.

3.7 Comparaison des résultats avec d'autres études

Afin d'évaluer la performance du phosphate naturel pour l'élimination des ions de plomb à partir d'une solution aqueuse. Nous avons comparé nos résultats avec d'autres phosphates provenant de différentes sources (Tab. 4). La capacité d'adsorption de PN est comparable aux autres adsorbants disponibles.

Tableau 4. Comparaison de la capacité d'adsorption des ions de plomb sur différents phosphates naturels.

Phosphate naturel	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	Références
Algérie	12.50	Ce travail
Inde	9.976	[1]
Turquie	200	[4]
Tunisie	12.78	[6]
Maroc	115	[32]

3.8 Les paramètres thermodynamiques

Les grandeurs des différents paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0) de la sorption sont utiles pour définir la nature de processus (endothermique ou exothermique et spontanéité). Les paramètres peuvent être calculés à partir de l'équation de pseudo-second ordre (Tab. 5), en utilisant les équations 4, 5 et 6 [28, 62, 63] :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (4)$$

La valeur de ΔH^0 est calculée à partir la pente de la variation linéaire de $\ln K$ en fonction de $1/T$ (Fig. 10) :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{Constant} \quad (5)$$

Les valeurs de ΔS^0 ont été calculées à partir de:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (6)$$

Où R est la constante des gaz parfaits (8.3145 J.mol⁻¹.K⁻¹), et T est la température (K).

Tableau 5. Les valeurs de paramètre thermodynamique pour l'équilibre de sorption de Pb²⁺ sur le PN.

ΔH^0 kJ.mol ⁻¹	ΔS^0 kJ.mol ⁻¹	ΔG^0 kJ.mol ⁻¹		
		298 K	308 K	318 K
-63.12	-0.16	-14.11	-14.67	-15.23

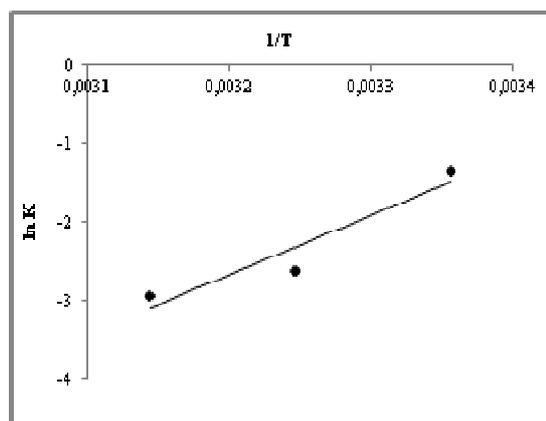


Figure 10. Courbe d'isostère $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Pb²⁺ sur PN.

L'adsorption de Pb²⁺ n'augmente pas avec la température ($\Delta H^0 < 0$), cela confirme que le processus est exothermique. Les différentes valeurs de l'énergie libre de Gibbs ΔG^0 obtenues aux différentes températures montrent la spontanéité du procédé [60, 64]. Les valeurs de la variation de l'entropie ($\Delta S^0 < 0$) signifient qu'il existe une diminution aléatoire à l'interface de PN-Pb²⁺ [65] ; ce qui indique une distribution beaucoup plus chaotique par rapport à l'état relativement ordonné de la phase solide (surface d'adsorbant) [60].

4. CONCLUSION

Cette étude a montré que le phosphate naturel de Djebel Onk (Est Algérien)- pourrait être utilisé comme un nouvel adsorbant des ions de plomb à partir d'une solution aqueuse. L'immobilisation des Pb²⁺ par le PN est contrôlée par les différents facteurs (m_{solide} , pH_{solution} , t_{contact} et T). Les conditions opératoires d'adsorption du Pb²⁺ sur le PN donnent une capacité d'adsorption maximale de 12.50 mg.g⁻¹. La cinétique indique que le modèle de pseudo-second ordre fournit la meilleure corrélation des données expérimentales par conséquent l'adsorption est de nature chimique. Les

paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔG^0 et ΔS^0) obtenus à partir des données cinétiques indiquent que l'adsorption de Pb^{2+} sur PN était thermodynamiquement possible, qu'il s'agit d'un processus exothermique et spontané.

Remerciements

Le Collectif des chercheurs du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels de l'Université de Annaba, Algérie, remercie vivement M^r le Directeur du Laboratoire des Eaux et Qualité Matière Première, Complexe ArcelorMetal, Annaba, Algérie, pour nous avoir donné les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

REFERENCES

- [1] Saxena S. & D'Souza S.F., 2006. Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral, *Environment International*, Vol. 32, 199–202.
- [2] Trivedi P. & Axe L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides, *Environmental Science & Technology*, Vol. 34, 2215–2223.
- [3] Dong D.M., Hua X.Y., Li Y., Zhang J. & Yan D., 2003. Chemical processes at the water-manganite (γ -MnOOH) interface, *Environmental Science & Technology*, Vol. 37, 4106–4112.
- [4] Keleş E., Özer A. K. & Yörük S., 2010. Removal of Pb^{2+} from aqueous solutions by rock phosphate (low-grade), *Desalination*, Vol. 253, 124–128.
- [5] Naseem R. & Tahir S.S., 2001. Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Research*, Vol. 35, 3982–3986.
- [6] Elouear Z., Bouzid J., Boujelben A., Feki M., Jamoussi F. & Montiel A., 2008. Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 156, 412–420.
- [7] Mohammad A. & Mohamed N.P.A., 1997. Physico-chemical adsorption treatments for minimization of heavy metal contents in water and wastewaters, *Journal of Scientific & Industrial Research*, Vol. 56, 523–39.
- [8] Ma Q.Y., Logan T.J. & Train S.J., 1995. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks, *Environmental Science & Technology*, Vol. 29, 1118–1126.
- [9] Chen X., Wright J.V., Conca J.L. & Peurrung L.M., 1997. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite, *Environmental Science & Technology*, Vol. 31, 624–631.
- [10] Prasad M., Amritphale S.S., Saxena S. & Chandra N., 2000. Separation of lead ions on francolite surfaces, *Separation Science and Technology*, Vol. 35, 2431–2442.
- [11] Cao X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P. & Harris W., 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site, *Environmental Science & Technology*, Vol. 36, 5296–5304.
- [12] Monteil-Rivera F. & Fedoroff M., 2002. Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., New York, pp.1–26.
- [13] Prasad M. & Saxena S., 2004. Sorption mechanism of some divalent metal ions onto lowcost mineral adsorbent, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 43, 512–5122.
- [14] Chen X., Wright J.V., Conca J.L. & Peurrung L.M., 1997. Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite, *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 98, 57–78.
- [15] Deydier E., Guilet R. & Sharrock P., 2003. Beneficial use of meat and bone meal combustion residue: an efficient low cost material to remove lead from aqueous effluent, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 101, 55–64.
- [16] Young J.L., Evert J.E. & Richard J.R., 2005. Sorption mechanisms of zinc on hydroxyapatite: systematic uptake studies and EXAFS spectroscopy analysis, *Environmental Science & Technology*, Vol. 39, 4042–4048.
- [17] Chaturvedi P.K., Seth C.S. & Misra V., 2006. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite), *Chemosphere*, Vol. 64, 1109–1114.
- [18] Sheha R.R., 2007. Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310, 18–26.
- [19] NounahF A., Lacout J.L. & Savariault J.M., 1992. Localization of cadmium in cadmium-containing hydroxy and fluorapatites, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 188, 141–146.
- [20] Elliott J.C., 1994. Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, *Elsevier London*, p 389.
- [21] Azzour M., El Ammari L., Le Fur Y. & Elouadi B., 1998. Etude structurale d'orthovanadates d'alcalins et de plomb cristallisant avec la structure apatite lacunaire, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 141 (2), 373–377.
- [22] Gulbrandsen R. A., 1966. Chemical composition of phosphorites of the phosphoria formation, *Geochimica & Cosmochimica Acta*, Vol. 30, 769–778.
- [23] Montel G., 1980. Mineral Cristallog. *Bull. Soc. Fr.* Vol. 94, 300.
- [24] Bezzi N., Aïfa T., Hamoudi S. & Merabet D., 2012. Trace elements of kef es sennoun natural phosphate (djebel onk, algeria) and how they affect the various mineralurgic modes of treatment, *Procedia Engineering*, Vol. 42, 1915 – 1927.
- [25] Halcomb D.W. & Young R.A., 1980. Thermal decomposition of human tooth enamel, *Calcified Tissue International*, Vol. 31, 189–201.
- [26] Benbow J., 1993. Paste flev and extrusion, Oxford university press inc, New York.

- [27] Soejoko D.S. & Tjia M.O., 2002. Infrared spectroscopy and X-ray diffraction study on the morphological variations of carbonate and phosphate compounds in giant prawn (*Macrobrachium rosenbergii*) skeletons during its moulting period, *Journal of Materials Science*, Vol. 38, 2087–2093.
- [28] Mouflih M., Aklil A. & Sebti S., 2005. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B119, 183–188.
- [29] Kandori K., Horigami N., Yasukawa A. & Ishikawa T., 1997. Texture and formation mechanism of fibrous calcium hydroxyapatite particles prepared by decomposition of calcium-EDTA chelates, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80, 1157–1164.
- [30] Sarioglu M., Atay U. A. & Cebeci Y., 2005. Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock, *Desalination*, Vol. 181, 303–311.
- [31] Brunaure S., Emmet P. H. & Teller E., 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60, 309–19.
- [32] Mouflih M., Aklil A. & Jahroud N., Gourai M. & Sebti S., 2006. Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, *Hydrometallurgy*, Vol. 81, 219–225.
- [33] Weng C.H., 2004. Modeling Pb (II) adsorption onto sandy loam soil, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 272 (2), 262–270.
- [34] Singh N. & Gadi R., 2012. Studies on biosorption of Pb (II) by the nonliving biomasses of *Pseudomonas oleovorans* and *Brevundimonas vesicularis* and its removal from wastewater samples, *European Journal of Scientific Research*, Vol. 69 (2), 279–289.
- [35] Liu L., Liu J., Li H., Zhang H., Liu J & Zhang H., 2012. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead (II) biosorption on sesame leaf, *Bioresources*, Vol. 7 (3), 3555–3572.
- [36] Aklil A., Mouflih M. & Sebti S., 2004. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. A112, 183–190.
- [37] Sari A., Tuzen M., Citak D. & Soylak M., 2007. Adsorption characteristics of Cu (II) and Pb (II) onto expanded perlite from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148 (1-2), 387–394.
- [38] Celik M.S. & Yoon R.H., 1991. Adsorption of Poly(oxyethylene)-nonylphenol homologues on a low-ash coal. *Langmuir*, Vol. 7, 79–86.
- [39] Krishna B.S. & Murty D.S.R., Prakash B.S.J., 2000. Thermodynamics of chromium (VI) anionic species sorption onto surfactantmodified montmorillonite clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 229, 230–236.
- [40] Scheckel K.G. & Sparks D.L., 2001. Temperature effects on nickel sorption kinetics at the mineral–water interface, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 65, 719–728.
- [41] Kara M., Yuzer H., Sabah E. & Celik M.S., 2003. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite, *Water Research*, Vol. 37, 224–232.
- [42] Yavuz O., Altunkaynak Y. & Guzel F., 2003. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite, *Water Research*, Vol. 37, 948–952.
- [43] Lazaridis N.K. & Asouhidou D.D., 2003. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg–Al–CO₃ hydrotalcite. *Water Research*, Vol. 37, 2875–2882.
- [44] Bhattacharyya K.G. Gupta S.S., 2008. Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe (III), Co (II) and Ni (II) in aqueous medium, *Applied Clay Science*, Vol. 41, 1–9.
- [45] Sivaraj R., Namasivayan C. & Kadirvelu K., 2001. Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) from Aqueous Solution, *Water Management*, Vol. 21 (1), 105–110.
- [46] Chang C. F., Chang C. Y., Chen K. H., Tsai W. T., Shie J. L. & Chen Y. H., 2004. Adsorption of Naphthalene on Zeolite from Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 277 (1), 29–34.
- [47] Sahmoune M. N., Louhab K. & Boukhar A., 2008. Kinetic and equilibrium models for the biosorption of Cr (III) on *Streptomyces rimosus*, *Journal of Applied Sciences Research*, Vol. 3 (4), 294–301.
- [48] Weber J. & Morriss J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division. [American Society of Civil Engineers. Sanitary Engineering Division.]*, Vol. 89, 31–60.
- [49] Li Q., Yue Q.Y., Su Y., Gao B.Y. & Fu L., 2007. Cationic polyelectrolyte/bentonite prepared by ultrasonic technique and its use as adsorbent for Reactive Blue K-GL dye, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 147, 370–380.
- [50] Gök Ö., Özcan A., Erdem B. & Özcan A.S., 2008. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 317, 174–185.
- [51] Erdem B., Özcan A., Gök Ö. & Özcan A.S., 2009. Immobilization of 2,2-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper (II) ions, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 163, 418–426.
- [52] Anirudhan T.S., Suchithra P.S. & Rijith S., 2008. Amine-modified polyacrylamide–bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 326, 147–156.
- [53] Chen J.P., Wu S. & Chong K.H., 2003. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon*, Vol. 41, 1979–1986.
- [54] Eren E., 2009. Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, 88–93.
- [55] Michelson L.D., Gideon P.G., Pace E.G. & Kutal L.H., 1975. Removal of soluble mercury from waste water

by complexing techniques, US Dept Industry, Office of Water Research and Technology, *Bull*, Vol. 74.

[56] Street M., Patrick J.W. & Perez M.J.C., 1995. Sorption of phenol and para-chloro phenol from water using conventional and novel activated carbons, *Water Research*, Vol. 29, 467.

[57] Mathialagan T. & Viraraghavan T., 2002. Adsorption of cadmium from aqueous solution by perlite, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. B94, 291–303.

[58] Tan I.A.W., Hameed B.H. & Ahmad A.L., 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 127, 111–119.

[59] Unuabonah E.I., Adebowale K.O. & Olu-Owolabi B.I., 2007. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate modified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 144, 386–395.

[60] Jiang M.Q., Wang Q.P., Jin X.Y. & Chen Z.L., 2009. Removal of Pb (II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 170, 332–339.

[61] Akbar A., Sinegani S. & Sedri S., 2011. Effects of sterilization and temperature on the decrease kinetic of phosphorus bioavailability in two different soil types, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, Vol. 11 (2), 109-122.

[62] Namasivayam C. & Yamuna R.T., 1995. Adsorption of chromium by a low-cost adsorbent: biogas residual slurry, *Chemosphere*, Vol. 30, 561–578.

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

[64] Futralan C.M., Kan C.C., Dalida M.L., Hsien K.J., Pascua C. & Wan M.W., 2011. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 83, 528–536.

[65] Chiou M. S. & Li H. Y., 2003. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross linked chitosan beads, *Chemosphere*, Vol. 50, 1095–1105.