N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
…….……
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU
FACULTE DES SCIENCES

Domaine
Science de la matière

Mémoire de Master

Option
Chimie de l'Environnement

Thème

Rétention du chrome VI en milieux aqueux par des phosphates de calcium issus de déchets naturels

Présenté par : **SIDI MAMMAR Ouarda**

HAMRANI Lydia

Soutenu publiquement, le 20/07/2016 devant le jury composé de :

M^{me}. F. FERNANE	**Professeur**	**UMMTO**	**Présidente**
Mr.S. KADOUCHE	**MCB**	**UMMTO**	**Examinateur**
M^{me}.D. MEZIANE	**MCA**	**UMMTO**	**Examinatrice**
Mr. Y. LATEB	**MAA**	**UMMTO**	**Promoteur**

2015/2016

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à adresser nos remerciements les plus sincères à notre promoteur, ***MrY.LATEB***, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour ses encouragements et ses précieux conseils.

Nousremercions vivement ***M^{me}F.FERNANE***, Professerà l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Nous sommessensible à l'honneur que m'ont fait ***Mr S.KADOUCHE***, maître de conférences B à l'UMMTO*et* ***M^{me} D.MEZIANE,*** maître de conférences A à l'UMMTO pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.

Nous remercionsvivement ***MrL.SAADAT***, pour ses orientations et ses remarques fructueuses.

Nous tenons aussi à exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation en particulier ***MrS.AMIROUCHE***, ingénieur au laboratoire physique et chimie des matériaux à l'Université de Tizi-Ouzou.

Pour finir ,Nous tenons aussi à exprimer ma reconnaissance à***MrA.SAHMOUNE***, Professeur à l'UMMTO pour son aide et son honorable présence.

Dédicaces

Je ***dédie ce modeste travail à :***

A mes adorables et magnifiques parents

pour leur présence, leur soutien durant ces nombreuses années d'études.

A ma chère sœur : « ***SAMIA*** ».

A mes deux frères : « ***YANIS*** *et* ***BELKACEM.*** »

Aux deux prunelles de mes yeux, mes anges : « ***ILYANE*** *et* ***RYM*** ».

Sans oublier ma meilleure amie : « ***AMINA*** ».

Lydia

Dédicaces

Dieu merci, Dieu merci Dieu merci… !

Je ***dédie ce modeste travail***

*A ma chère grand-mère « **MAMANI** », qui ma soutenue durant tout mon cursus et que Dieu la garde pour nous*

*A mes très chers « **parents** » pour leur aide et leur soutien tout au long de mes études, et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et j'espère qu'un jour je serai capable de leur donner au moins le minimum car quoiqu'on face on arrivera jamais à leurs rendre tout.*

*A mon très cher et unique frère : « **REZKI** » à qui je souhaite la réussite dans sa vie*

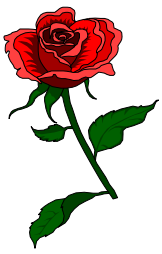
*A mes très chers sœurs : « **LYNDA, ZINEB et NAWEL** » a qui je Souhaite le succès dans leur vie*

*A tout mes cousins (es), tantes et oncles et leurs enfants. En particulier « **Ghiles, Adam et Asma** »*

A tout mes amis(es)

*A toute la section « **CHIMIE D'ENVIRONNEMENT** ».*

Enfin, pour tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin à la réalisation de ce mémoire.



Ouarda

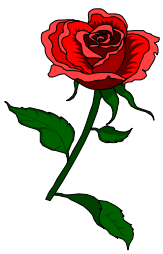


Figure N°	Titre des figureS	Page N°
	CHAPITRE I	
I.1	Exemples de substitutions dans la structure apatitique	**03**
I.2	structure schématique en 3 démentions de la maille d'hydroxapatitique montrant la composition élémentaire de chaque plan suivant l'axe z	**03**
I.3	spectre infrarouge IR de l'HAP	**04**
I.4	diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP	**05**
	CHAPITRE II	
II.1	Diagramme de spéciation du chrome hexavalent	**12**
	CHAPITRE III	
III.1	Les cinq types d'isothermes d'adsorption	**18**
	CHAPITRE IV	
IV.1	Photo des coquilles d'œufs	**23**
IV.2	Prétraitement des coquilles	**24**
IV.3	Protocole de la synthèse	**25**
IV.4	Protocole de la calcination	**25**
	CHAPITRE V	
V.1	Spectre FTIR de l'apatite synthétique avantcalcination	**30**
V.2	Spectre FTIR de l'apatite synthétique calcinée à 850°C durant 3H.	**31**
V.3	Spectre FTIR de l'apatite synthétique après sorption du chrome VI	**32**
V.4	Images MEB du phosphate de calcium synthétisé (temps de réaction : 24H).	**34**
V.5	Images MEB d'un échantillon phosphate de calcium après calcination	**34**
V.6	Images MEB de l'échantillon après sorption du chrome VI	**35**
V.7	Diffractogrammesavant calcination	**36**
V.8	Diffractogrammes après calcination	**36**
V.9	Diffractogrammes après sorption	**37**
V.10	Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du chrome par les phosphates du calcium (Co= 5mg/l, pHi=4,w=400rpm, S/L=4 $g.L^{-1}$).	**39**

V.11	Evolution de la quantité du chrome retenue par gramme de poudre en fonction du temps (Co= 5mg/l, pHi=4, w=400rpm, S/L=4 $g.L^{-1}$).	**39**
V.12	Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre	**41**
V.13	Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre	**42**
V.14	Isothermes d'adsorption des ions Cr^{6+} sur les phosphates du calcium (pH=4, m= 0.2g, t_c =30mn et 20°C).	**44**
V.15	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale (pH=4, m= 0.2g, t_c =30mn et 20°C)	**44**
V.16	Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir	**46**
V.17	Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich	**46**

Figure N°	Titre du tableau	Page N°
	CHAPITRE I	
I.1	Principaux phosphates de calcium	**02**
I.2	Positions et intensités des bandes IR de l'HAP	**05**
	CHAPITRE II	
II.1	Propriétés physico-chimique du chrome	**11**
II.2	Les seuils de tolérance en chrome dans les différents rejets d'effluents liquides industriels	**14**
	CHAPITRE III	
III.1	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	**16**
	CHAPITRE V	
V.1	Attribution des bandes et pics Positions, intensités et attributions des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium	**30**
V.2	Positions, intensités et attributions des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium	**32**
V.3	Positions, intensités et attributions des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium	**33**
V.4	Valeurs des constantes cinétiques évaluées à l'aide des deux modèles pour le cas de sorption du chrome sur la poudre apatitique	**42**
V.5	Récapitulatif des paramètres de l'adsorption du chrome sur les phosphates de calcium	**45**

Abréviation	Signification
PMCA	Phosphate mono calcique anhydre
PMCH	Phosphate mono calcique hydraté
PDCA	Phosphate dicalciqueAnhydre
PDCH	Phosphate dicalciqueHydraté
PTCt	Phosphate tricalciqueTriclinique
POCa	Phosphate octocalcique Apatitique
POCam	Phosphate octocalcique amorphe
CP (αouβ)	Phosphate tricalciqueα ou β
PTCa	Phosphate tricalcique apatitique
PCA	Phosphate tricalcique amorphe
HAP	Hydroxyapatite phosphocalcique
PTTC	Phosphate tétra-calcique
MEB	Microscopie électronique à balayage
IRTF	Infrarouge à transformée de fourrier
DRX	Diffraction des rayons X
q	La quantité adsorbée par unité de masse (mg/g)
C_0	La concentration initiale en soluté (mg/l)
C_e	La concentration en soluté à l'équilibre (mg/l)
V	Le volume de la solution (l)
Q_{max}	la capacité maximale d'adsorption (mg/g)
K_L	la constante cinétique de Langmuir (L/mg)
Q_e	Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g)
W	Vitesse d'agitation (rpm)
K_f et 1/nf	Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis de l'adsorbat.
R(%)	Rendement
m	Masse de l'adsorbant(g)
S/L	Rapport solide –liquide

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE…… 1

PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES PHOSPHATES DE CALCIUM APATITIQUES

I.1Généralités……..... 2

I.2.Propriétés des apatites…… 3

I.2.1. Structure cristalline des apatites…….. 3

I.2.2. Stabilité thermique……. 4

I.2.3. Stabilité chimique…… 4

I.2.4. Spectres infrarouge et de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite…….. 4

I.3.Méthodes de préparation des apatites…….. 5

I.3.1. Méthode par voie aqueuse……... 6

I.3.1.1. Méthode par voie humide……. 6

I.3.1.2. Méthode de neutralisation…… 6

I.3.1.3. Méthode par sol-gel…….. 7

I.3.2. Méthode par voie sèche……... 7

CHAPITRE II : POLLUTION DES EAUX PAR LES METAUX LOURDS

II.1.Pollution des eaux…… 8

II.1.1. La pollution naturelle…… 8

II.1.2. La pollution industrielle…… 8

II.2.Les métaux lourds…… 9

II.2.1. Pollution de l'eau par les métaux lourds…… 9

II.3. Pollution par le chrome…… 10

II.3.1. Introduction…… 10

II.3.2. Propriétés du chrome…… 10

II.3.2.1. Propriétés physico-chimiques…… 10

II.3.2.2. Propriétés chimiques…….. 11

II.3.3. Sources d'émission du chrome dans l'environnement…….. 12

II.3.3.1. Sources naturelles…… 13
II.3.3.2. Sources anthropiques……... 13
II.3.4. Toxicité du chrome et normes de rejets……. 13
II.3.4.1. Chez l'homme et l'animal…….. 14

CHAPITRE III : ADSORPTION

III.1. Introduction..... 15
III.2. Définition de l'adsorption……... 15
III.3. Types d'adsorption…….. 15
III.3.1. Adsorption physique (physisorption)……... 15
III.3.2. Adsorption chimique (chimisorption)…….. 16
III.4. Modèle d'adsorption…… 17
III.4.1. Quantité d'adsorption……..... 17
III.4.2. Isothermes d'adsorption……. 17
III.5. Modélisation des isothermes d'adsorption…… 19
III.5.1. Modèle de Langmuir…… 19
III.5.2. Modèle de Freundlich……... 20
III.6. Facteurs influents sur l'adsorption…… 20

PARTIE B : ETUDE EXPEREMENTALE

CHAPITRE IV : MATERIEL ET METHODES

IV.1. Solutions et réactifs utilisés……. 22
IV.2. Petit matériel ……... 22
IV.3. Appareillage…….. 22
IV.4. Présentation de l'œuf……..... 22
IV.5. Protocole de synthèse du phosphate de calcium…… 23
IV.5.1. Prétraitement des coquilles d'œufs……. 23
IV.5.2. La synthèse ……..... 24
IV.5.3. La Calcination……..... 25
IV.6. Caractérisation des phosphates de calcium…….. 26
IV.6.1. Analyse Infrarouge……... 26
IV.6.2. Observation de la morphologie des phosphates de calcium……. 26

IV.6.3. Analyse par diffraction des rayons X……... 26
IV.7. Expériences de sorption……... 27
IV.7.1. Influence du temps de contact en chrome…… 28
IV.7.2. Influence de la concentration initiale en chrome……. 28
IV.8. Dosage du chrome (VI) par spectroscopie UV-visible ……. 28

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Résultats de la caractérisation du support d'adsorption…… 30
V.1.1. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)…… 30
V.1.2. Analyse par microscopie électronique a balayage (MEB)……. 33
V.1.3. Analyse par diffraction des rayons X…… 35
VI.2. Isothermes d'adsorption…….. 38
VI.2.1. Effet du temps de contact…… 38
VI.2.1.1. Modélisation de la cinétique……. 39
VI.2.2. Effet de la concentration initiale…….. 42
VI.2.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption ……... 44

CONCLUSION GENERALE……... 46
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES…… 47
ANNEXES

INTRODUCTION

De nos jours, les industries de traitement de surfaces génèrent des effluents chargés en divers métaux très toxiques (Cr, Ni, Zn, Cd,etc.) qui doivent être traités avant leur rejet dans le milieu naturel afin d'obéir aux normes de rejets. Un des problèmes majeurs des rejets de ces industries est la production de grands volumes de solutions usées se traitant principalement par précipitation; ce qui conduit à de fortes quantités de boues industriels qui présentent un grand danger pour l'environnement.

La protection de l'environnement de cette pollution très dangereuse nécessite de mettre au point une technique de récupérationet de séparation des métaux à partir de l'effluent liquide très efficace. L'adsorption constitue une alternative intéressante pour le traitement de ces solutions en séparant les ions métalliques. Grâce aux différents avantages qu'elle présente tels que : la disponibilité des supports adsorbants comme les apatites, la silice, le charbon actif,…, leurs coûts peu élevés, leur grandes surface spécifique, l'adsorption occupe une place de choix dans de nombreux secteurs industriels.

Le présent travail, s'intéresse à l'élaboration, à température peu élevée, de phosphate de calcium à partir de coquilles d'œufs comme source de calcium et à l'application de ce support à l'adsorption du chrome hexavalent contenu dans des solutions synthétiques aqueuses.

Ce mémoire est composé de deux grandes parties :

La première partie comporte trois chapitres dans lesquels sont présentés les propriétés, la préparation des phosphates de calcium, des généralités sur la pollution des eaux par les métaux ainsi que les concepts de base del'adsorption.

La deuxième partie présente les chapitres sur le matériel et méthodes utilisés et les résultats obtenus avec leur interprétation et leurs discussions.

Pour finir, une conclusion générale récapitule les résultats pertinents obtenus.

CHAPITRE I

LES PHOSPHATES DE CALCIUM APATITIQUES

I.1. Généralités :

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ ou M est un cation bivalent (Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}….) XO_4^{3-} un anion trivalent (PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}) et Y un anion monovalent (OH^-, Cl^-, F^-….). Dans les milieux naturels, les phosphates évoluent vers leur forme la plus stable, c'est-à-dire l'apatite dont la forme la plus courante est phosphocalcique**[1]**.

Les phosphates de calcium apatitiques présentent de nombreuses compositions chimiques. Ils peuvent apparaitre sous forme d'hydrates, d'hydroxydes ou d'anhydrides. Suivant le rapport molaire Ca/P on distingue différents types de phosphates de calcium regroupés dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : Principaux phosphates de calcium **[1].**

Phosphates de calcium	**Formule chimique**	**Abréviation**	**Ca/P**
Phosphate mono calciqueanhydre	$Ca(H_2PO_4)_2$	PMCA	0,50
Phosphate mono calciquehydraté	$Ca(H_2PO_4)_2,H_2O$	MPCM	0,50
Phosphate dicalciqueAnhydre (monétite)	$CaHPO_4$	DCPA	1,00
Phosphate dicalcique hydraté (brushite)	$CaHPO_4,2H_2O$	DCPD	1,00
Pyrophosphate de calcium α, β ou ϒ	$Ca_2P_2O_7$		1,00
Phosphate octocalciqueTriclinique	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2,5H_2O$	OCPt	1,33
Phosphate octocalciqueApatitique	$Ca_8(HPO_4)_{2,5}(PO_4)_{3,5}(OH)_{0,5}$	OCPa	1,33
Phosphate octocalciqueamorphe	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2,nH_2O$	OCPam	1,33
Phosphate tricalciqueα ou β	$Ca_3(PO_4)_2$	CP (αouβ)	1,50
Phosphate tricalciqueapatitique	$Ca_9(PO_4)5(HPO_4)(OH)$	TCPa	1,50
Phosphate tricalciqueamorphe	$Ca_9(PO_4)_6(OH)_2$	ACP	1,50
Hydroxyapatite phosphocalcique	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	HAP	1,67
Phosphate tétra-calcique	$Ca_4(PO_4)_2O$	TTCP	2,00

Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes. La plupart des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt aux phosphates de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité et de leur structure cristalline permettant diverses substitutions de cations et /ou d'anions **[1].**

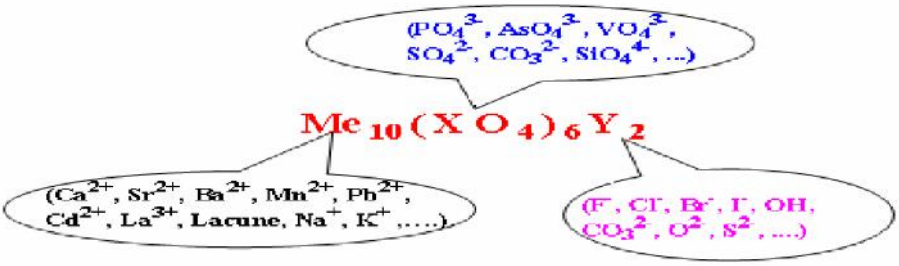


Figure I.1 :Exemples de substitutions dans la structure apatitique**[1].**

I.2. Propriétés des apatites :

I.2.1. Structure cristalline d'hydroxyapatite :

La cristallisation d'hydroxyapatite se fait généralement dans le système hexagonal, groupe spatial $P6_{3/m}$ (P correspond à une maille primitive, 6_3 correspond à une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe c suivi d'une translation 1/2 parallèlement à c, m pour miroir perpendiculaire à c à z = 1/2) et les valeurs des paramètres de maille a, b et c dépendent de la nature des ions Me, XO_4 et Y. une représentation schématique en 3 dimensions la maille d'hydroxyapatite est donnée en **Figure I.1[2].**

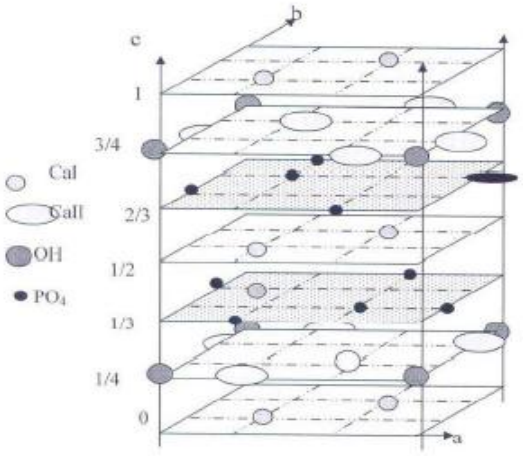


Figure I.2 : Structure schématique en 3 démentions de la maille d'hydroxapatitique montrant la composition élémentaire de chaque plan suivant l'axe z**[2].**

L'arrangement quasi-compact des ions XO_4 (PO_4) constitue le squelette de la structure apatitique, en effet aucune possibilité de lacune n'a été mise en évidence à ce jour en ce qui concerne les sites des ions XO_4^{3-}. Cet assemblage rigide définit deux types de tunnels dans lesquels sont localisés les ions Me (Ca) :

- Le premier site, noté site I, de diamètre égal à environ 2,5Å est occupé par des cations Me notés Me(I) Ca(I). Ces cations sont au nombre de quatre par maille et sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène.
- Le second site, noté site II, de diamètre plus grand que le premier (3 à 4,5Å) contient les six autres cations Me notés Me(II) (Ca(II). Ils sont situés à la périphérie du tunnel et aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille suivant l'axe c**[2]**.

I.2.2. Stabilité thermique :

Les apatites peuvent être préparées à haute température : leur stabilité, du moins à température inférieure à 1200°C, est connue. Cette stabilité estfortement dépendante de la composition de l'apatite **[3]**.

I.2.3. Stabilité chimique :

La plupart des apatites naturelles sont des composéssédimentaires et sont donc relativement peu solubles.Le produit de solubilité estcompris entre 10^{-117}et 10^{-115}pour l'hydroxyapatite et voisin de 10^{-121} pour laFluoroapatite**[3]**.

I.2.4.Spectroscopie infrarouge et diffraction des rayonx X de l'hydroxyapatite:

Le spectre infrarouge de l'HAP est reporté sur la **Figure I.3**. Les positions des bandes et les intensités sont indiquées dans le **Tableau I.2**.

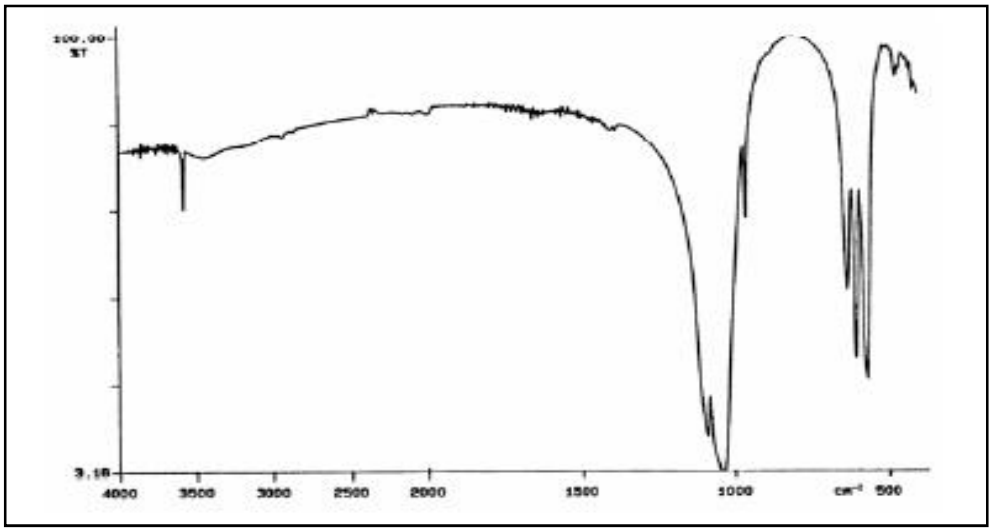


Figure I.3 : Spectre infrarouge de l'HAP **[4].**

Tableau I.2 : Positions et intensités des bandes IR de l'HAP **[4].**

Nombre d'ondes (cm^{1-})	Intensité	Attribution
3562	Moyenne	(ν_5) OH^-
1081	Forte	(ν_3) PO^{3-}_4
1030	Très forte	(ν_3) PO^{3-}_4
954	Forte	(ν_1) PO^{3-}_4
631	Moyenne	OH^-
601	Forte	(ν_4) PO^{3-}_4
570	Forte	(ν_4) PO^{3-}_4
474	Moyenne	(ν_2) PO^{3-}_4

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP est reporté sur la **Figure I.4**

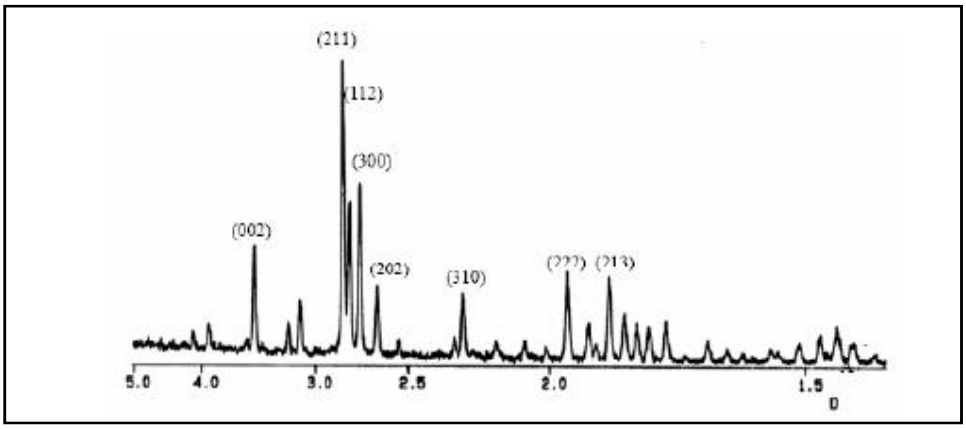


Figure I.4 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'HAP**[4].**

I.3. Méthodes de préparation des apatites :

Plusieurs voies de synthèse sont proposées pour la préparation des apatites, mais les quatre principales utilisées sont **[5]** :

- Méthode par voie humide
- Méthode de neutralisation
- Méthode par sol-gel
- Méthode par voie sèche.

I.3.1. Méthode par voie aqueuse :

Les synthèses des apatites en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces deux procédés sont actuellement utilisés pour la production industrielle d'apatites **[5]**.

I.3.1.1. Méthode par voie humide :

la méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} à une température de 80°C de telle façon que le pH du mélange reste compris entre 9 et 10. Le précipité obtenu est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maitrise du rapport Me_1/Me_2. Les sels des deux cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport atomique Me_1/Me_2 désiré.

Ainsi,Les apatites au calcium, strontium et au plomb ont été synthétisées par voie humide. Cette méthode consiste à verser une solution du cation divalent sous forme de nitrate $M(NO_3)_2$ sur une solution de phosphates solubles $(NH_4)_2HPO_4$ additionnée d'un excès de fluorure d'ammonium (dans le cas de la fluorapatite) en milieu ammoniacal de talle façon que le pH du mélange soit compris entre 9 et 10.

Dans le cas de la Fluoroapatite, les quantités des réactifs sont prises en proportions stœchiométriques selon l'équation de la réaction **[5]** :

$$\mathbf{10M(NO_3)_2+6(NH_4)_2HPO_4+2NH_4F+6NH_4OH \longrightarrow M_{10}(PO_4)_6F_2+20\,NH_4NO_3+6H_2O}$$

Le mélange est ensuite chauffé sous agitation à une température voisine de 80°C durant 2 heures. Après l'avoir laissé mûrir, pendant une durée optimale, le précipité obtenu est filtré à chaud sur Büchner, puis séché à l'étuve pendant une nuit **[1]**.

I.3.1.2.Méthode de neutralisation :

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $Ca(OH)_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. Cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique. Dans le cas de la préparation des apatites, en particulier celle au baryum $Ba_{10}(PO_4)_6X_2$ ($X=OH^-$, F^-), la méthode de neutralisation de $Ba(OH)_2$ par l'acide phosphorique H_3PO_4, en présence ou non de NH_4F, est la plus utilisée.La méthode permet d'obtenir une apatite stœchiométrique bien cristallisée **[5]**.

I.3.1.3.Méthode par sol-gel :

Au cours de cette synthèse on utilise des alkoxydes de phosphore et de calcium dans des conditions de pH et de température adéquates. Cependant, ces réactifs ne sont pas souvent disponibles et donnent lieu parfois un mélange de phases après le traitement thermique du précipité à 900°C **[5]**.

I.3.2. Méthode par voie sèche :

Classiquement, les apatites phosphatées sont obtenues par voie sèche à des températures comprises entre 700 et 1000 °C. Par cette voie, les méthodes de préparation font généralement appel au chauffage.Dans le cas de la fluorapatite phosphocalcique $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, la préparation est réalisée à partir d'un mélange de réactifs $Ca_3(PO_4)_2$ et CaF_2 en proportions stœchiométriques selon le schéma réactionnel suivant:

$$\mathbf{3\ Ca_3\ (PO_4)_2 + CaF_2 \longrightarrow Ca_{10}\ (PO_4)_6F_2}$$

Les traitements thermiques sont effectués d'une manière progressive par palier de 100°C jusqu'à 900°C et moyennant des broyages intermédiaires dans un mortier d'agate. La substitution du calcium par des ions monovalents est soigneusement réalisée par cette méthode **[5]**.

CHAPITRE II

POLLUTION DES EAUX PAR DES METAUX LOURDS

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains composés chimiques d'origine industrielle, pharmaceutique ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle nationale et internationale. Plusieurs types de polluants minéraux et organiques accompagnent les effluents industriels, à savoir les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les colorants et les médicaments, etc.

II.1.La pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques **[6].**

II.1.1. La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine.Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux, par érosion ou par dissolution peut engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins. Peuvent aussi être à l'origine de la pollution naturelle **[7].**

II.1.2.La pollution industrielle

Tout comme les rejets urbains, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel **[7].**

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses telles que :

- ✓ Les matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- ✓ Les hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- ✓ Les métaux (traitements de surface, métallurgie),
- ✓ Les acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- ✓ Les eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- ✓ Les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matièresparticulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires,papetières, la chimie, la galvanoplastie, la tanneries et l'hydrométallurgie**[7].**

II.2. Les métaux lourds

De nos jours, la pollution des eaux par les métaux lourds est la préoccupation principale des industriels. La réglementation impose des teneurs en ces métaux de plus en plus faibles. Pour cela des procèdes de traitement plus efficaces ont été mis en point afin d'éliminer ces polluants et de respecter les limites en teneurs requises.

Bien que le terme « métaux lourds » soit abondamment utilisé, et ce même dans la littérature scientifique, il n'a pas de réelle définition scientifique ou juridique unanimement reconnue. Certains auteurs définissent les métaux lourds selon leur densité minimale (de 3.5 à 6 g/cm^3), d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.
Le terme métal lourd impliquant une notion de toxicité, il est souvent utilisé pour l'arsenic (métalloïde) ou le sélénium (non-métal).Parmi les éléments les plus couramment désignés par le terme métal lourd on retrouve : le vanadium, le chrome, le nickel, le cuivre, le zinc, l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure, etc.

Le terme « éléments traces » est aussi souvent utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans les effluents**[8]**.

II.2.1.pollution de l'eau par les métaux lourds

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et quecette évolution dépend aussi du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont **[9]** :

- La forme chimique initiale du métal,
- La perméabilité du sol et du sous-sol,
- La porosité du sol,
- Le pH : dans un milieu acide, où les métaux se solubilisent, alors que dans un milieu,alcalin, ils forment des hydroxydes métalliques,
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes,
- Le potentiel redox du sol,
- La composition minéralogique du sol : (complexation des métaux par les substances humiques).

II.3. Pollution par le chrome

II.3.1. introduction

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde. Il est au 4ème rang en tonnage avec une production annuelle de plusieurs millions de tonnes. De ce fait, il est principalement rejeté par les industries de galvanoplastie, métallurgiques et tanniéres.
Le nom « chrome » vient du mot grec « chroma » qui signifie « couleur » et se rapporte aux nombreux composés colorés qui composent le chrome. C'est le 24ème élément dans le tableau périodique de Mendeleïev, en termes d'abondance, le chrome est le septième élément sur la terre et le 21ème dans la croûte terrestre avec une concentration avoisinant les 100 ppm. Le chrome a été découvert par Louis-Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du "plomb rouge de Sibérie", chromate naturel de plomb appelé depuis crocoïte. Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, en Allemagne et en Angleterre.

Dans l'environnement, le chrome se rencontre sous plusieurs états d'oxydation, allant du Cr(0) au Cr^{6+}, avec une prédominance pour les formes trivalente (Cr^{3+}) et hexavalenteCr(VI). Les composés hexavalent sont 100 fois plus toxiques que les composés trivalents en raison de leur grand pouvoir oxydant et de la facilité avec laquelle ils pénètrent la membrane biologique **[10]**.

II.3.2. Propriétés du chrome

II.3.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le chrome appartient à la première série des éléments de transition (groupe VI b). Sa configuration électronique est $3d^5\ 4s^1$ et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr(0), la forme métallique, jusqu'à Cr(VI). Cependant, Cr(I), Cr (II), Cr(IV) et Cr(V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement. Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau régale ou HNO_3 concentré ou dilué. Le **Tableau II.1**ci dessous regroupe certaines propriétés du chrome**[10].**

TableauII.1 : Propriétés physico-chimique du chrome**[10].**

Symbole chimique	Cr
Aspect	gris acier- argenté, brillant et dur
Masse atomique	51,996 g/mol
Numéro atomique	24
Point de fusion	1840 °C
Point d'ébullition	2642°C
Densité (20 °C)	7.2
Minerai d'origine	La chromite : minerai de fer et de chrome

II.3.2.2.Propriétés chimiques

a) Chrome trivalent Cr (III):

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants OH^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} et NO_3^-, seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes le chrome (III) se trouve en solution aqueuse sous forme de Cr^{3+}, $Cr(OH)^{2+}$,$Cr(OH)_3$ et $Cr(OH)_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions**[11].**

b) Chrome hexavalent Cr(VI)

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxo-anions qui sont très solubles dans l'eau. En solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate CrO_4^{2-}et les différentes formes acides.Les différents équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) en milieu acide sont décrits par les équations suivantes **[12]**:

$H_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCrO_4^-$ K_1=1. 2

$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CrO_4^{2-}$ K_2= 3. 2*10^7

$2HCrO_4^- \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7^{2-}$ K_3= 98

$H_2CrO_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCr_2O_7^-$ K_4= 10^6

$HCr_2O^-_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cr_2O_7^{2-}$ K_5 = 0.85

La spéciation du chrome hexavalent en milieu aqueux dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent.

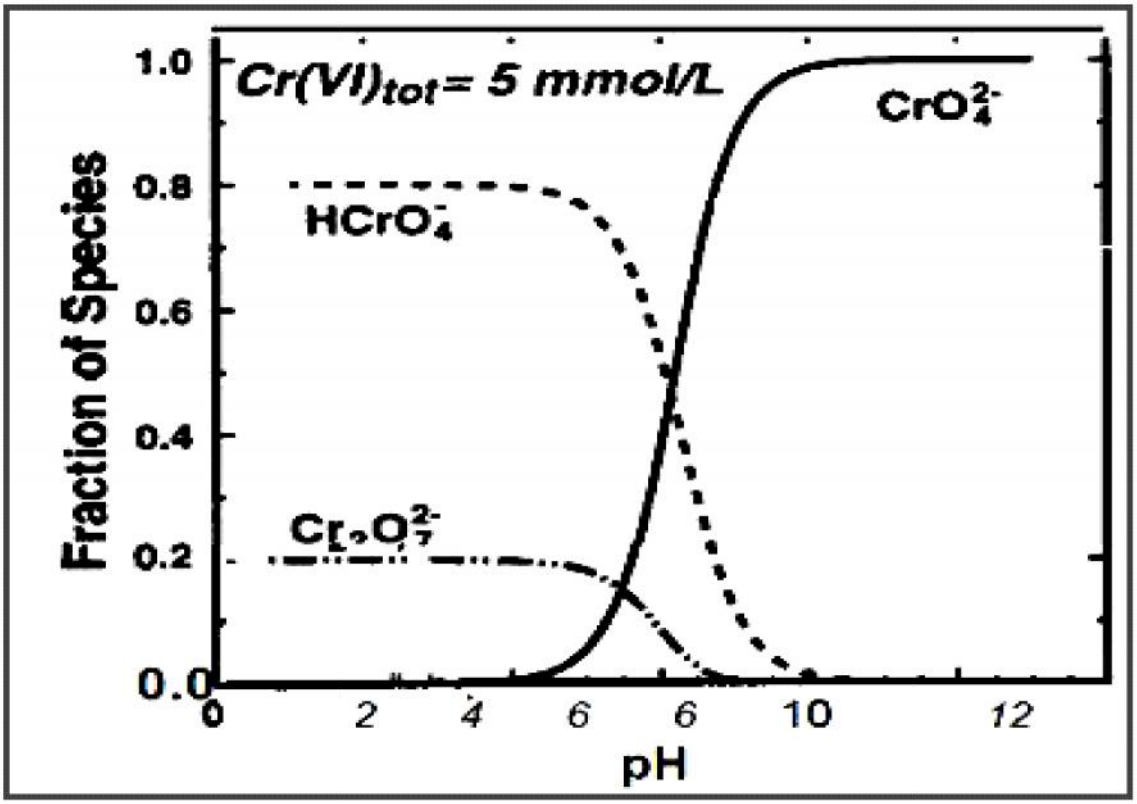


Figure II.1 : Diagramme de spéciation du chrome hexavalent**[12].**

II.3.3.Sources d'émissiondu chrome dans l'environnement

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles, et d'autre part des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique.

II.3.3.1. Sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont **[13]**:

- Altération et érosions des roches: environ 50.10^3 tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches ;
- Emission volcanique: environ 4.10^3 tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

II.3.3.2.Sources anthropiques :

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte $FeCr_2O_4$: la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples : le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans le chromage de surfaces métalliques contre la corrosion.

Cet élément est également utilisé dans les industrieschimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques, dans l'industrie des peintures et colorants, dans les industries agroalimentaires et dans la production de films photographiques **[14]**.

Une autre source importante de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

On estime, les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de biosphère à **[14]** :

- 30.10^3 tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- 140.10^3 tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- 900.10^3 tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

II.3.4. Toxicité du chrome et normes de rejets :

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite des multiples cas de cancers du poumon reporté en Allemagne en 1930, chez des ouvriers d'industrie de production de chromates.

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III)**[14]**. Les normes admises dans les rejets industriels sont : 3mg/l pour le chrome(III) et 0,1mg/l pour le chrome(VI)**[15].**

Ce dernier ; à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline **[14]**.

II.3.4.1.Chez l'homme et l'animal :

A l'état de trace, le chrome (III) est un oligo-élément essentiel pour l'homme et les animaux. Le chrome métallique est biologiquement inerte, il est admis que c'est la forme trivalente qui est la forme nutritionnelle. La déficience en chrome se traduit par une augmentation de l'insuline circulante, du cholestérol du sérum, des triglycérides et de la protéine B et par la diminution de la tolérance au glucose. La forme hexavalente n'est pas la source nutritionnelle car elle est très toxique et mutagène. En principe, l'homme et l'animal absorbent peu le chrome par inhalation, mais pour l'essentiel au travers des aliments et de l'eau potable, même à de faibles concentrations le Cr(VI) provoque des nuisances pour la santé humaine : allergie, les éruptions cutanées, ulcère d'estomac et les effets cancérigènes **[16]**.Les seuils de tolérance en Cr (VI) dans les différents rejets d'effluents liquides industriels algériens sont illustrés dans le **Tableau II.2**.

Nature de rejet	Valeur limite (mg/l)
Raffinage de pétrole	0,1
Industrie de transformation des métaux	1,5
Ciment plâtre et chaux	0,1
Industrie de tannerie et mégisserie	3
Industrie de verre	0,1

Tableau II.2 : Les seuils de tolérance en chrome dans les différents rejets d'effluents liquides industriels**[16].**

CHAPITRE III
ADSORPTION

III.1.Introduction

Les métaux lourds sont présents dans les effluents industriels à l'étatde traces et nécessitent destechniques de plus en plus spécifiques et efficaces. Les plus communément utilisées sont : la précipitation sous forme d'hydroxydes, de sulfures ou de carbonates, l'extraction liquide – liquide, la séparation membranaire, l'échange d'ions, la récupération électrolytique et l'adsorption sur support solide synthétique ou naturel.

Parmi ces différentes méthodes de séparation et de récupération d'ions métalliques, l'adsorption sur les biomatériaux reste l'un des procédés les plus utilisés en raison desavantages qu'elle présente tels que la possibilité de réutilisation de la phase solide, la non utilisation de solvants toxiques et la valorisation des déchets largement disponibles à faible coût.

III.2.Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, il s'agit de la rétention d'un ion, d'un anion minéral ou organique et d'une molécule liquide ou gazeuse sur la surface d'un matériau solide. Ce dernier est appelé adsorbant et l'espèce adsorbée est l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier du nombre et de la forme des pores ainsi que de la nature des fonctions de la surface de l'adsorbant**[8].**

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales:

- ✓ les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption,
- ✓ les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique,
- ✓ les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution **[17].**

III.3.Types d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

III.3.1. Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20kcal/mol.Les interactions entre l'adsorbât et la surface solide de l'adsorbant sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou

de Van der waals.La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées**[18].**

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux **[17].**

III.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

L'adsorption chimique, aussi appelée chimisorption, est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies des liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/ mol. Ces interactions sont spécifiques, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité des couches multimoléculaires. [**18**].

Tableau III.1 : Principales différences entre la physisorption et lachimisorption**[18].**

Propriétés	**Physisorption**	**Chimisorption**
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre liquide et Solide	Physique, type Van Der Waal	Chimique, type covalente plus caractère ionique
Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche
Energie	Faible	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

II.4.Modèles d'adsorption

II.4.1. Quantité adsorbée

La quantité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé, et peut être exprimée par la relation suivante:

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

Avec :

q : la quantité retenue (adsorbée) par gramme d'adsorbant (mg/g),

C_0 : La concentration initiale du soluté (adsorbat) (mg/l),

C_e :la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l),

V : le volume de la solution (L) et m la masse de l'adsorbant (g).

II.4.2.Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant est mis en contact avec une solution contenant un adsorbat, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non. De nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. La **Figure III.1** illustre les cinq types d'isothermes suivant la classification de Brunauer, Emett et Teller en 1940 [**19**].

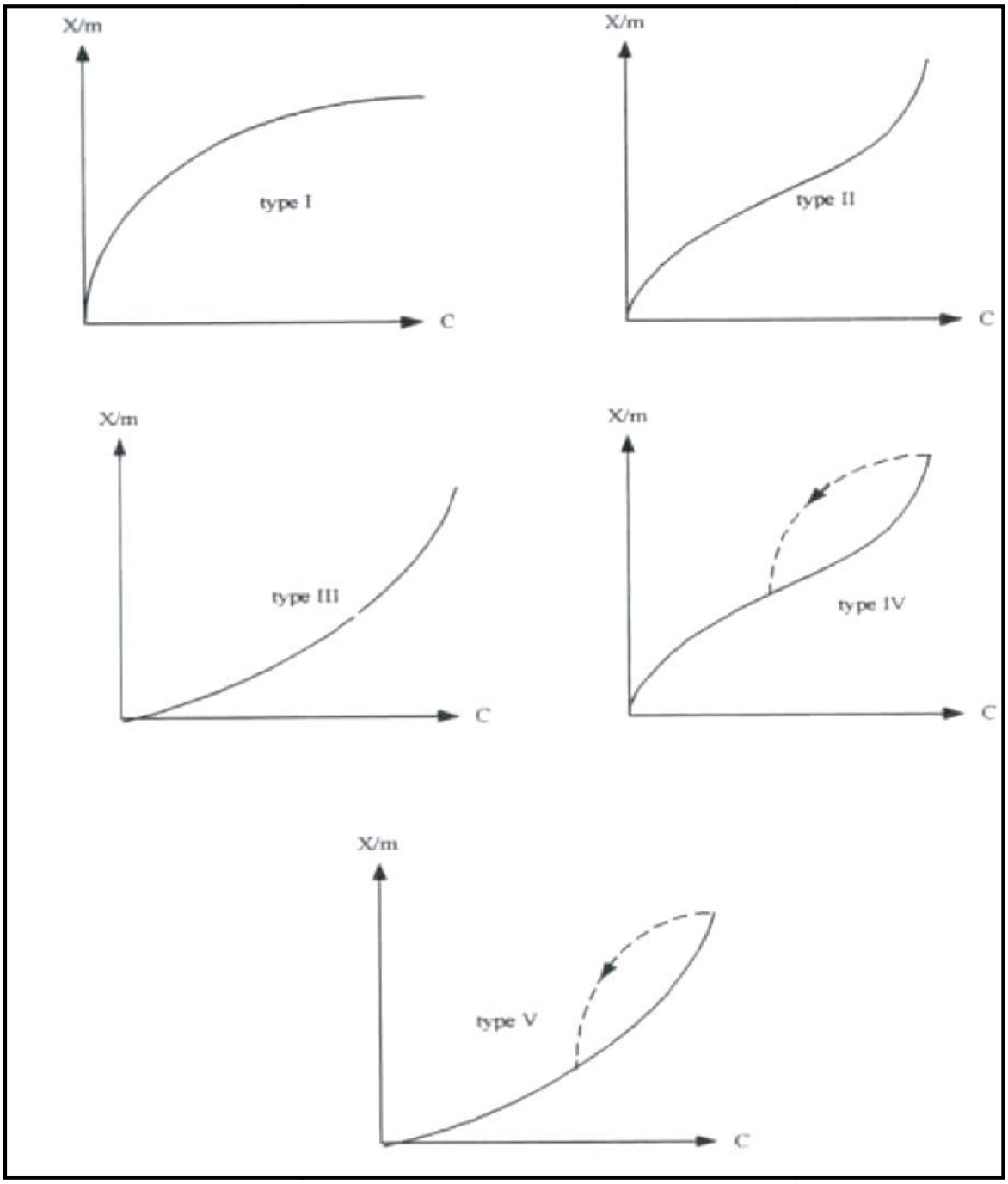


Figure III.1: Les cinq types d'isothermes d'adsorption **[19]**

- **Isotherme de type I**

Elle représente la formation d'une monocouche d'entités adsorbées chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètres inférieurs à 25Å.

- **Isotherme de type II**

Ce type d'isotherme est très fréquent. Elle est obtenue dans le cas des solides non poreux ou à macrospores de diamètres supérieurs à 500Å. Elle repose sur l'hypothèse que les multicouches n'apparaissent que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés.

- **Isotherme de type III**

Elle est assez rare. Dans ce cas, il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption, c'est-à-dire avant que toute la surface ne soit recouverte d'une monocouche. Un tel comportement suppose que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

- **Isotherme de type IV**

Ce type d'isotherme s'obtient pour le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Á. On suppose qu'il y a formation de multicouches à l'intérieur des pores et donc un remplissage préférentiel de ces derniers.

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme est observée, très rarement, également dans le cas des solides poreux de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

II.5.Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II.5.1.Modèle de Langmuir

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir (1916). Leshypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée(Qm), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent adsorber qu'une

seulemolécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre lesmolécules adsorbées**[20].**

Ce modèle est représenté par la formule suivante :

$$q_e = q_{max} \frac{K_L C_e}{1+K_L C_e}$$

Où :

q_e: représente la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g),

C_e : représente la quantité de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

Q_{max}:représentela capacité maximale d'adsorption (mg/g),

K_L:représente la constante cinétique de Langmuir (L/mg).

II.5.2.Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (1907) est le plus communément utilisé.On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées **[21]**.

Il est représenté par la formule suivante.

$$Q_e = k_f C_e^{1/nf}$$

Où :

Q_e: Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g),

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l),

K_f et 1/nf: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

II.6.Facteurs influents sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

1) Température: l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température.

2) Concentration : l'adsorption d'une substance croit avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement ne se fait pas en suivant une relation linéaire.

3) Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'ily ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides pôlaires adsorbent préférentiellement d'autres corps pôlaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non pôlaires.

4) Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

5) Surface spécifique : par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question pour un adsorbât donné **[22].**

CHAPITRE IV
MATERIEL ET METHODES

IV.1. Solutions et réactifs utilisés :

Les réactifs utilisés sont les suivants :

- Solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 6,875 M,
- Poudre de coquilles d'œufs,
- Solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et solution de soude (NaOH),
- Solution de 1.5-diphénylcarbazide,
- Acétone.

IV.2. Petit matériel :

Le matériel décrit ci-dessous est utilisé dans les expériences.

- Verrerie de laboratoire : béchers, entonnoirs, fioles, creusets, pipettes,... etc,
- Mortier en verre,
- Papier filtre.

IV.3. Appareillage :

Les différentes analyses chimiques ont été effectuées par :

- Spectrophotomètre Infrarouge de marque FTIR TENSOR 27,
- Spectrophotomètre UV-Visible de marque UV mini-1240 SHIMADZU,
- Microscope électronique à balayage de marque PHILIPS ESEM XL 30,
- Balance de précision, de marque SCOTPRO, de précision 0.01g,
- Agitateur magnétique de marque Heidolph MR 3001 K type WNB 14,
- Un four de marque Select-HORN,
- pH mètre, de marque HANNA instrument (type : HI.8314),
- DRX de type D8ADVANCE.

IV.4. Présentation de l'œuf :

L'œuf est constitué de quatre parties principales, soit la coquille, les membranes, le blanc et le jaune. La coquille représente environ 10% de son poids total. Elle est poreuse et fragile. Elle est composée de 94% carbonate de calcium $CaCO_3$, 4% matièresorganiques, 1% de carbonate de magnésium $MgCO_3$ et 1% de phosphatede calcium**[23]**. Elle contient également d'autres métaux tels que le Fer, le manganèse, le cuivre et le zinc. La couleur de la coquille est déterminée par la race des poules, il s'agit d'un facteur génétique. La coquille blanche est moins épaisse que la coquille brune.

La coquille d'œuf est classée dans la catégorie de « sous produit animal » pouvant faire l'objet d'une source de production de calcium destiné à divers usages.

Dans le cadre de ce travail, nous avons préparé un support d'adsorption, le phosphate de calcium, à partir des coquilles d'œufs que nous avons appliqué à l'élimination du chrome hexavalant en milieu aqueux.

IV.5. Protocole de synthèse des phosphates de calcium

Le protocole de synthèse des phosphates de calcium comporte deux étapes :

- Prétraitement des coquilles d'œufs (préparation de la poudre),
- Le traitement chimique par voie aqueuse avec l'acide phosphorique (H_3PO_4).

IV.5.1. Prétraitement des coquilles d'œufs

Les coquilles d'œuf utilisées ont subi les traitements suivants :

- Lavage à l'eau de robinet afin de débarrasser les coquilles du blanc et du jaune,
- Séparation manuelle de la membrane interne,
- Séchage dans une étuve à 105°C durant 02 heures,
- Concassage et broyage manuels des coquilles suivi d'un broyage électrique afin d'obtenir une poudre très fine,
- Tamisage de la poudre des coquilles au tamis à un diamètre inférieur à 50µm.

Le protocole du prétraitement est représenté sur la **FigureIV.1**.

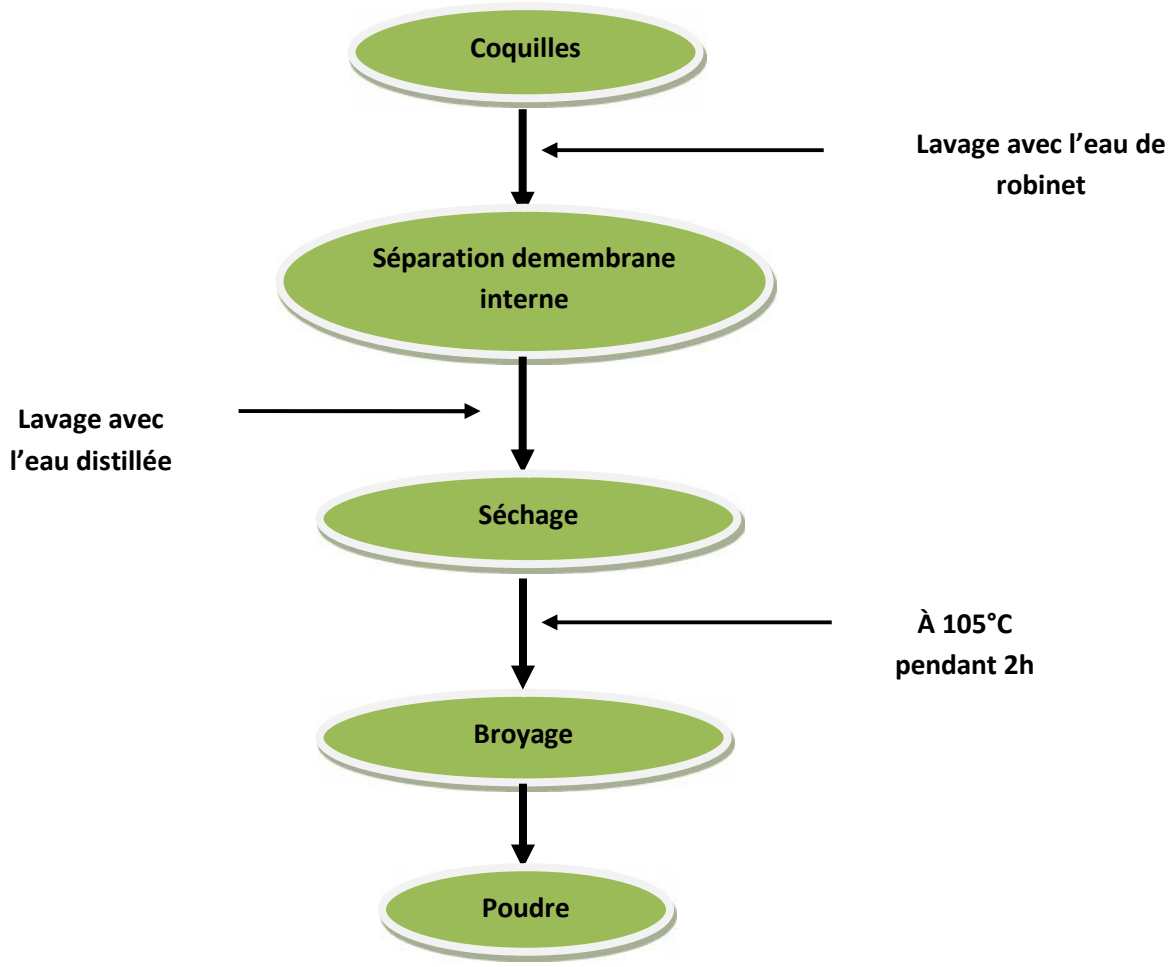


Figure IV.1: Prétraitement des coquilles.

IV.5.2. la synthèse :

La synthèse des phosphates de calcium a été réalisée dans un bécher de capacitéde 1 litre. Un volume de 400ml d'eau distillée et 100g de poudre de coquille ont été introduits dans le réacteur (voir **Figure IV.2**). Le mélange est agité, à l'aide d'une tige en acier inoxydable disposée verticalement. Après 02 heures d'agitation, la suspension initiale avait un pH basique de 8.82. Un volume de 82 ml de solution d'acide phosphorique, est ajouté goutte à goutte avec un débit constant de 2 mL/min. le mélange est agitéà 400 rpm, à la température de 60°C durant 24 heures. La phase solide obtenue est récupérée par filtration sous vide. Sur un filtre de 0.45 µm de diamètre de pores. Le produit obtenu est une poudre que nous avons lavée à l'eau distillée puis s'échée à 105°C pendant 12 heures.

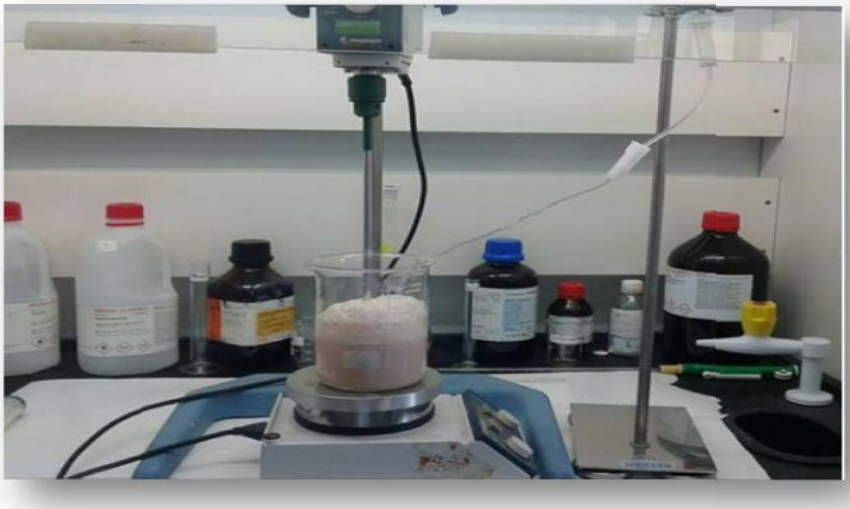


Figure IV.2 : Dispositif utilisé lors de la synthèse.

IV.5.3.Calcination :

La calcination de la poudre des coquilles d'œufs a été effectuée dans un four à moufle.

Afin d'étudier l'influence de la calcination sur la morphologie et la cristallisation des échantillons synthétisés, nous avons applique le protocole expérimental suivant :

40g de poudre ont été introduites dans un creuset puis placés dans un four en faisant varier la température du four de 30°C à 850°C a un intervalle de temps d'une heure (13.5°/min). La poudre a été calcinée à 850°Cpendant deux heures puis pesée à nouveau pour estimer la perte de masse.

FigureIV.3 : fourutilisé pour la calcination(marque Select-HORN).

IV.6. Caractérisation desphosphates de calcium

Le support d'adsorption synthétisé a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge, par la microscopie électronique à balayage et par la diffraction des rayons X.

IV.6.1.Analyse Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus efficaces et les plus répandues pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. En effet, le rayonnement infrarouge excite les atomes, lesquels subissent des vibrations selon divers modes qui sont : déformation, élongation symétrique ou non symétrique. La comparaison entre le rayonnement incident et celui transmis à travers l'échantillon suffit pour déterminer les principales fonctions chimiques du composé caractérisé.L'analyse des phosphates de calcium synthétisés,par spectroscopique infrarouge à transformée de Fourrier, a été réalisée au laboratoire de physique est chimie des matériauxde l'université de Tizi-Ouzou.

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueur d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm.

IV.6.2. Observation de la morphologie des phosphates de calcium

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir pratiquement des images de surfaces de tous les matériaux solides à des échelles allant de celle de la loupe (10 fois) à celle du microscope électronique en transmission (500.000 fois ou plus). Le principe du fonctionnement du MEB repose sur les interactions entre la matière et un faisceau d'électrons. L'appareil utilisé est de type ESEM XL 30 de marque PHILIPS, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

IV.6.3.Analyse par diffraction des rayons X

Les essais ont été réalisés à UMMTO à l'aide d'un appareil de type D8ADVANCE. Les échantillons préparés sont soumis à un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines selon la loi de Bragg. $n\lambda = 2d\sin\Theta$.

Dans la diffraction X, les rayons X sont diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines.En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin.

IV.7.Expériences de sorption

La poudreest mise en contact avec la solution de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$),à raison de 200 mg d'adsorbant pour 50 ml de la solution de chrome (VI) de concentration de 5mg/l.Le mélange est maintenu en suspension sous agitation magnétique suffisante (400 rpm) pour assurer une bonne homogénéité du système.

Dans les différentes expériences, nous avons supposé que le rapport masse d'adsorbant/volume de solution de chromereste constant durant toute la durée de l'expérience.

Les essais ont été réalisés en batch à température ambiante (≈20°C) dans des béchers de volume 250 mL, une masse fixe de 0.2g de poudre de coquilles (adsorbant) est introduite dans un bécher. Dans lequel on verse 50mL de solution de bichromate de concentration égale à 5 mg/L. Le pH du mélangeest ajusté à 4 par ajoute de quelques gouttes d'une solution de chlorure d'hydrogène concentrée et l'agitation est menée par unagitateur magnétique à la vitesse de 400 rpm.

Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers, puis filtrés sur du papier filtre de 0.45µm de diamètre. Le dosage du chrome en solution a été déterminé par dosage spectrophotométrique (UV-Visible) à l'aide d'un appareil de type UV mini-1240 SHIMADZU.Le spectrophotomètre est étalonnéa l'aide de solutions étalons. Le support d'adsorption est récupéré à la fin de l'expérience, séchée à l'air libre puis caractérisée par IR, MEB et DRX.

L'évaluation de l'efficacité de sorption est réalisée soit par détermination du rendement (R%) d'adsorption du Cr(VI), ou par calcul de la capacité (Q)de la sorption, exprimé en mg de Cr(VI) par gramme d'adsorbant.

Le rendement est calculé par la formule suivante :

$$\mathbf{R}\ \% = \frac{\mathbf{C_0 - C_e}}{\mathbf{C_0}} \times \mathbf{100} \qquad \textbf{(}\text{Equation IV.1)}$$

La quantité de chrome (VI)adsorbée à l'équilibre, est donnée par la relation :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e\ V}{m} \qquad \text{(Equation IV.2)}$$

Où

C_0 : concentration initiale en Cr(VI) (mg/L),

C_e :concentration à l'équilibre en Cr(VI)dans la solution (mg/L),

V : volume de la solution (L),

m : masse de l'adsorbant(g).

IV.7.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du chrome

L'effet du temps de contact de l'adsorption du chrome sur le support phosphates de calcium a été suivi. Les temps d'adsorption expérimentés sont : 10min, 30min, 60min, 90min et 120min.

IV.7.2. Influence de la concentration initiale en chrome

L'effet de la concentration initiale en chrome a été étudié par la même procédure que précédemment, en prenant en considération une gamme de concentrations initiales : 2mg/L ; 5mg/L ; 7 mg/L ; 10mg/L ; 12mg/L ; 15mg/L ; en fixant le temps de contact à 30 min et le pH initial est maintenu fixe à 4.

IV.8. Dosage du chrome(VI) par spectroscopieUV-Visible

Le domaine du visible et de l'ultra violet a été exploré depuis longtemps. Son emploi est de plus en plus exploité pour l'analyse quantitative des ions métalliques, des complexes métalliques et de molécules organiques.

Le principe de l'analyse quantitative est basé sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon . c . l \qquad \textbf{(Equation IV.3)}$$

***A*:** absorbance.

***ε*:** coefficient d'absorption molaire(mol.cm).

***l*:** longueur de la cuve (cm).

C : concentration de l'échantillon (mmol/L).

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'absorption d'une énergie suffisamment élevée (λ=200 à 800nm) permettant aux électrons de valence des atomes et des molécules de passer d'un état fondamental à un état excité.

Le dosage du chrome (VI) a été effectué par la méthode de formation d'un complexe coloré en utilisant le 1,5-diphénylcarbazide qui donne en milieu acide un complexe de couleur violet avec le chrome (VI) qui absorbe à λ=540nm.

a) Réactifs utilisés

- La solution de 1.5-diphénylcarbazide à 0,25 % dans l'acétone. Dissoudre 0.25 g de réactif dans 45 ml d'acétone et compléter à 50 mL.
- La solution mère de chrome (VI) à 1 g/mL : dissoudre 2,83 g de $K_2Cr_2O_7$ (séchés à 105°C pendant 2heures) dans 800 mL l'eau distillée. On chauffe jusqu'à 140°C puis on dilue jusqu'à 1 litre par ajout d'eau distillée.
- La solution de chrome (VI) à 1mg/Lest obtenue par dilution de la solution mère 1000 fois.

b) Courbe d'étalonnage

Les étalons sont obtenus en procédant de la manière suivante :

dans 6 fioles jaugées de 50 ml on met successivement 0, 2, 4, 6, 8 et 10 ml de solution de chrome (VI) de concentration massique 1 mg/L. On ajoute 2,5 mL de solution de 1,5-diphénylcarbazide dans chaque fiole et on complète le volume jusqu'au trait de jaugeavec de l'eau distillée. On agite la solution qu'on garde à l'abri de la lumière durant 30minutes. Les mesures d'absorbances des solutions ont été réaliséespar spectrophotométrie à la longueur d'onde λ_{max} = 540 nm pour un parcours optique de 1cm d'épaisseur.

CHAPITRE V
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous présentons dans ce chapitre les travaux effectués, les résultats expérimentaux obtenues et leurs interprétations.il s'agit de la préparation des phosphates de calcium, à partir des coquilles d'œufs. Les résultats obtenue ont été modélises par les modèles isothermes de Langmuir, de Freundlich et de pseudo premier et second ordre.

V.1. Résultats de la caractérisation du support d'adsorption :

V.1.1.Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

L'analyse infrarouge par transformée de Fourrier(FTIR) de l'apatite synthétique nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents.

Les**Figures V.1, V.2 et V.3**montrent, respectivement, les spectres IR du support phosphate de calcium sous forme de poudre avant calcination, après calcination et après sorption du chrome (VI).

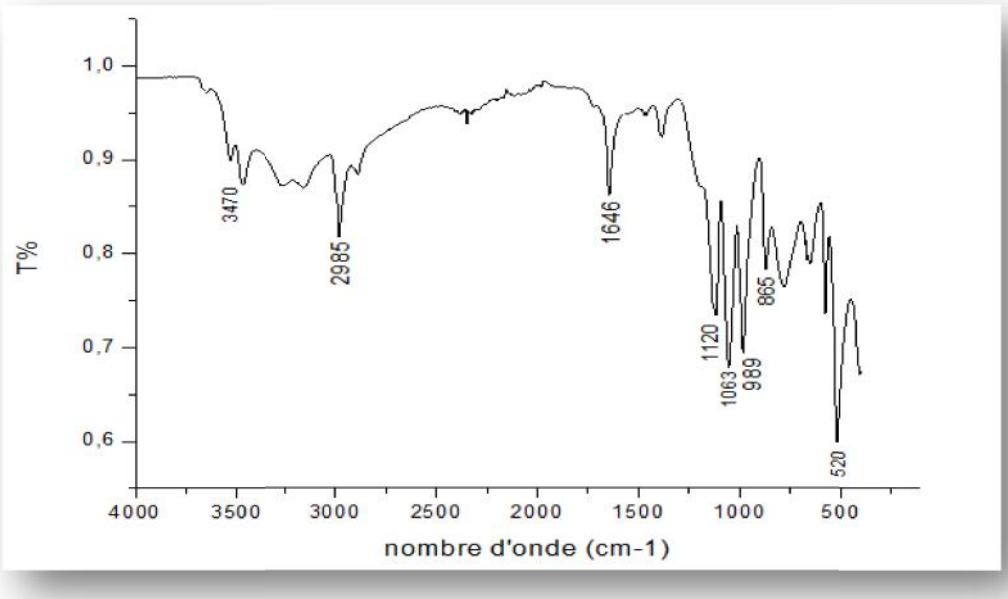


***Figure V.1**: Spectre FTIR de l'apatite synthétique avantcalcination.*

Tableau V.1 : Positions et attributions des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium.

Position des bandes (cm^{-1})	Attribution
520	HPO_4^{2-}(déformation HO-PO_3)
865	HPO_4^{2-}(élongation P-OH)

989	PO_4^{3-}(ν_1 : élongation symétrique)
1063	PO_4^{3-}(ν_3 : élongation antisymétrique)
1120	HPO_4^{2-}(déformation dans le plan des groupements OH^-)
1646-2985	H_2O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
3470	OH^-(ν_5 : élongation symétrique)

Le spectre infrarougeà transformée de Fourrier (FTIR) du produit préparé et séché à 105°C,montre la présence des bandes caractéristiques du phosphate de calcium apatitique, les bandes à 3470 cm^{-1} correspondent aux vibrationnels des ions OH^-, tandis que celles à 1646 et 2985 cm^{-1} sont relatives à l'eau d'hydratation. Les bandes caractéristiques des groupements phosphates PO_4^{3-} apparaissent à 989 cm^{-1} (ν_1 PO_4), 1063 cm^{-1} (ν_3 PO_4). Alors que les bandesà 520, 865 et 1120 cm^{-1} sont attribuées aux groupements hydrogénophosphates HPO_4^{2-} caractéristique du phosphate de calcium apatitique.

Figure V.2 : Spectre FTIR de l'apatite synthétique calcinée à 850°C durant 3h.

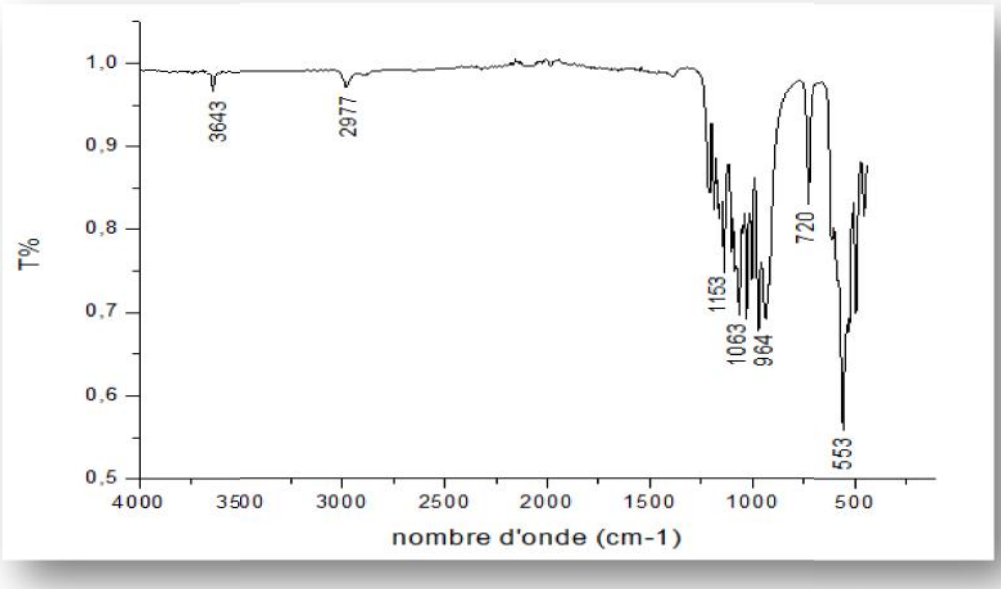


Tableau V.2 : Positions et attributions des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium.

Position des bandes (cm^{-1})	Attribution
553	PO_4^{3-}(ν_4 : déformation antisymétrique)
720	$P_2O_7^{4-}$
964	PO_4^{3-}(ν_1 : élongation symétrique)
1063	PO_4^{3-}(ν_3 : élongation antisymétrique)
1153	HPO_4^{2-}(déformation dans le plan des groupements OH^-)
2977	H_2O (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H)
3643	OH^-(ν_5 : élongation symétrique)

Sur la **Figure V.2**, nous avons reporté les spectres d'absorption IR de la phase solide obtenue, après séchage à 105°C et calcination à 850°C.

Notons qu'une diminution de l'intensité de quelques bandes d'absorption telles que celles des ions OH^- situées vers 3643 cm^{-1}est observée. Par contre, nous remarquons qu'une nouvelle bande d'absorption caractéristique des ions$P_2O_7^{4-}$apparaità 720cm^{-1}.

Figure V.3 : Spectre FTIR de l'apatite synthétique après sorption du chrome (VI).

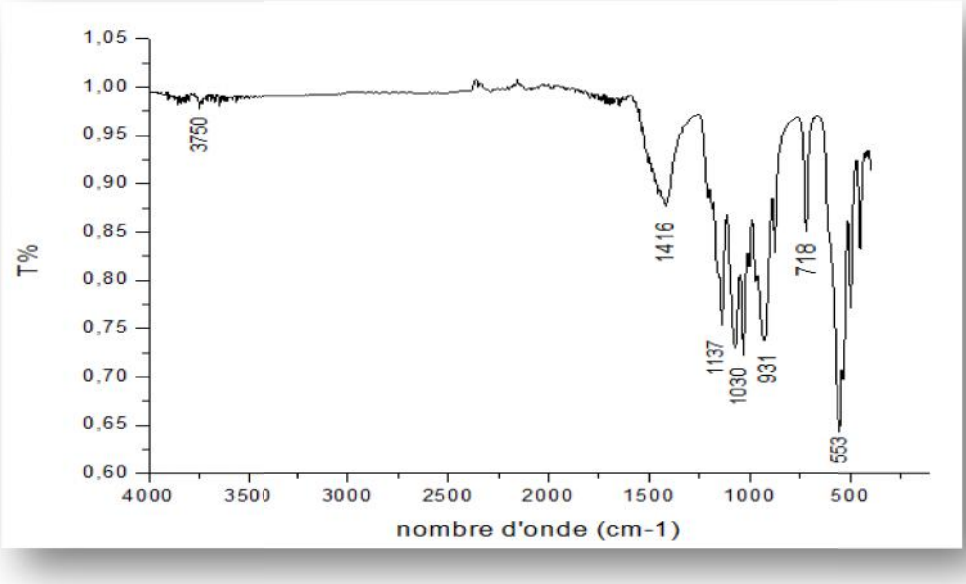


Tableau V.3 : Positions et attributions des bandes d'absorption infrarouge du phosphate de calcium.

Position des bandes (cm^{-1})	Attribution
553	PO_4^{3-}(ν_4 : déformation antisymétrique)
718	$P_2O_7^{4-}$
931	PO_4^{3-}(ν_1 : élongation symétrique)
1030	PO_4^{3-}(ν_3 : élongation antisymétrique)
1137	HPO_4^{2-}(déformation dans le plan des groupements OH^-)
1416	Co_3^{2-}
3750	OH^-(ν_5 : élongation symétrique)

Le spectre infrarouge (FTIR) de la même poudre après sorption (**Figure V.3)** montre la disparition de la bande attribuée au groupement OH^- (3750 cm^{-1}), et l'apparition d'unenouvelle bande d'absorption situéeà 1416 cm^{-1} attribuée aux ions CO_3^{2-} . Le renforcement des bandes correspondant aux différentes vibrations du groupement phosphates PO_4^{3-}.

Par ailleurs, la bande observéeà 720 cm^{-1}est caractéristique des ions$P_2O_7^{4-}$ correspond au pyrophosphate de calcium β $Ca_2P_2O_7$.

V.1.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permetde voir la topographie de l'échantillon donc son relief. La synchronisation du balayage du faisceau d'électrons avec le détecteur permet de donner une image de la surface de l'échantillon.

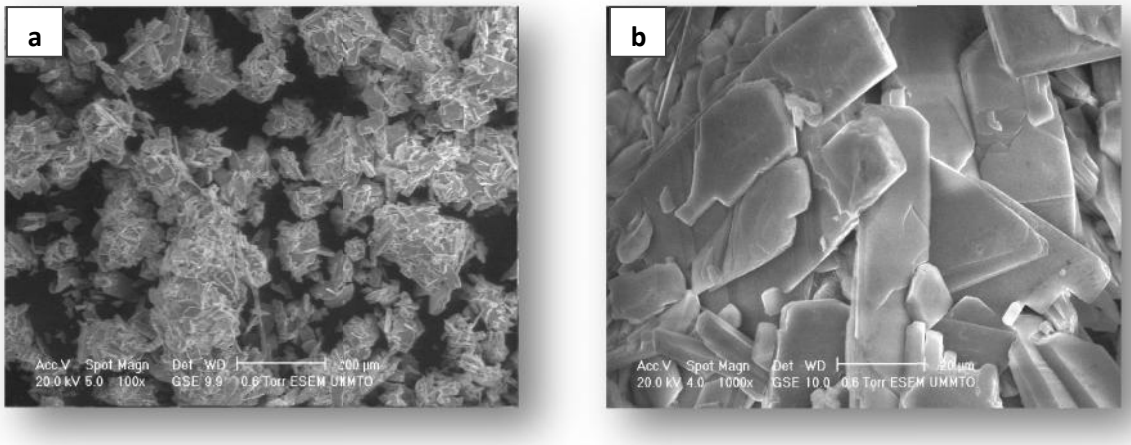


Figure V.4 :Images MEB du phosphate de calcium synthétisé (temps de réaction : 24h).

La**figureV.4** montre les images MEB du support phosphate de calcium préparé et avant calcination. On peut constater que ces particules sont hétérogènes en taille et en structure et séparées les unes des autres par des cavités de tailles différentes.

L'observation au MEB à résolution (20µm) montre que ces particules s'accumulent pour former des cristaux poreux.

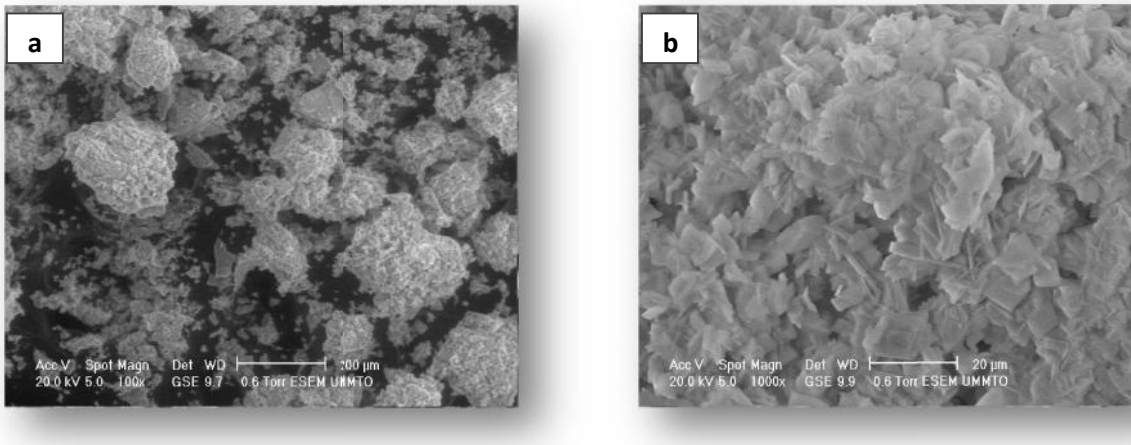


Figure V.5 : Images MEB d'un échantillon dephosphate de calcium après calcination à 850°C.

Les images MEB des phosphates de calcium après calcination montrent que la surface de ces derniers est constituée d'agglomérats se présentant sous forme de particules de tailleset de formes différentes. La calcination a pour effet de rendre la surface plus compacte.

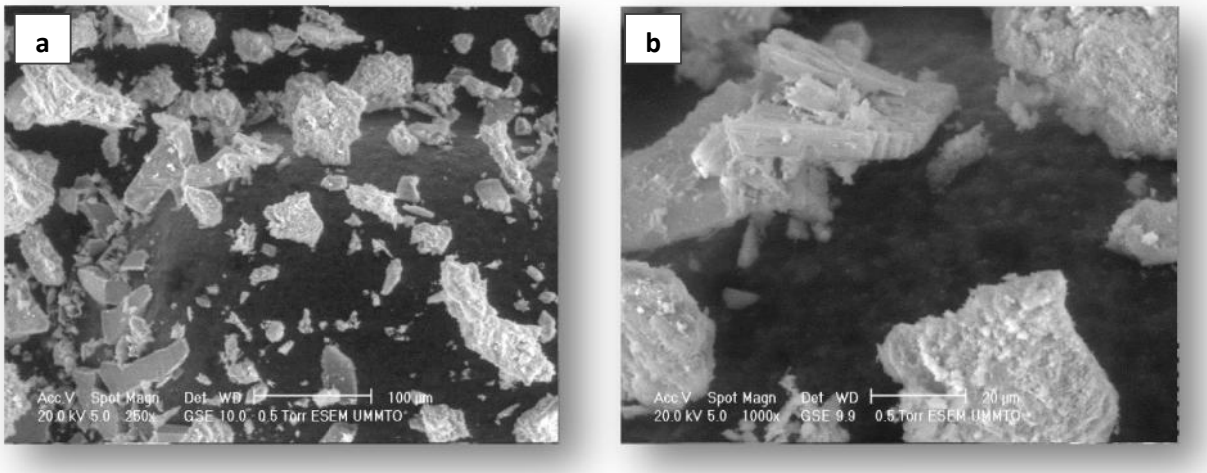
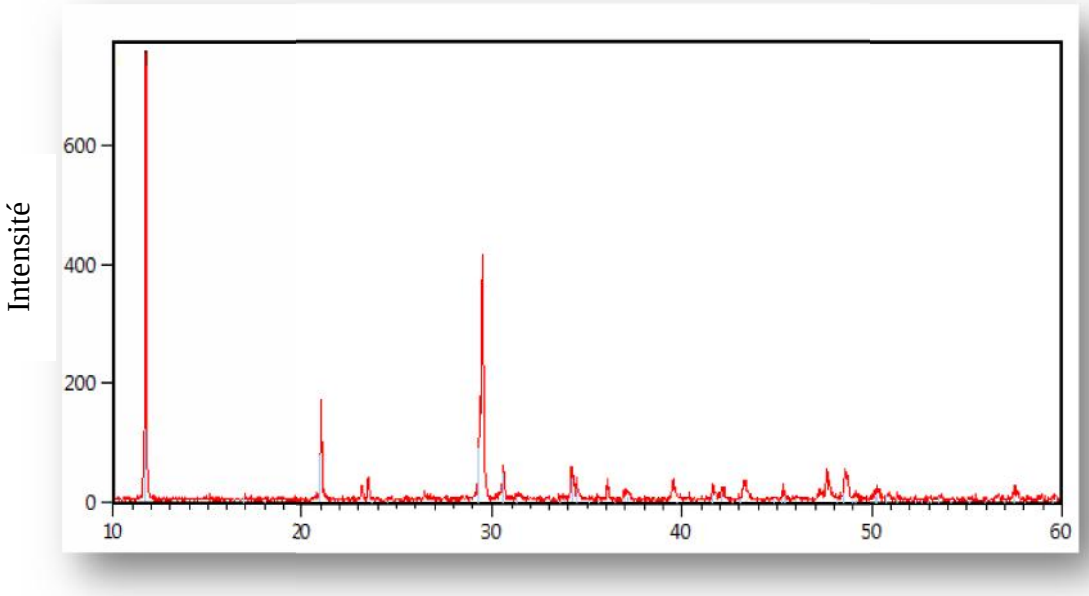


Figure V.6 : Images MEB de l'échantillon après sorption du chrome (VI).

La surface du phosphate de calcium calcinée et après sorption du chrome (VI), montre la formation de cristaux de formes variées (**Figure V.6**) Les images MEB montrent clairement la différence d'aspect et de rugosité avant et après la sorption du chrome (VI). Nous remarquons que la surface de ces particules de l'adsorbant se présente sous forme de deux aspects (voir la Figure b):l'unecontient des facettes allongées et orientées dans une même direction et l'autre est constituée des particules d'un aspect spongieux. Cela est dû probablement à l'incorporation des ions Cr(VI) dans la structure cristalline des phosphates de calcium.

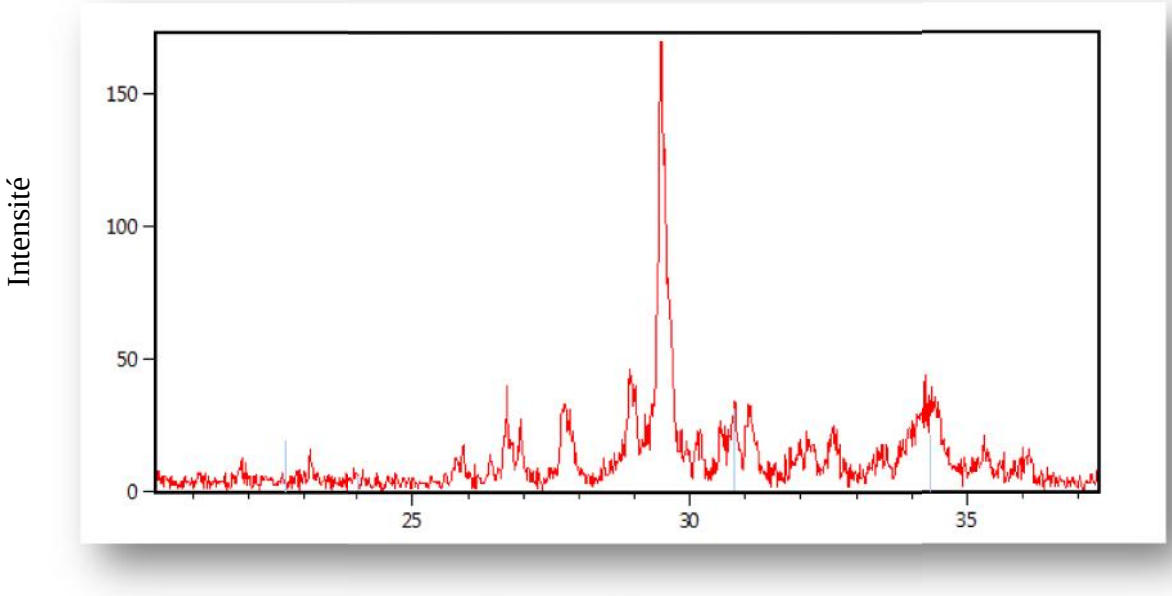
V.1.3. Analyse par diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composécristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et les valeurs desparamètres cristallographiques. Cette méthode d'analyse a été utilisée pour caractériser les différentes phases cristallines présentes dans les phosphates de calcium étudié.



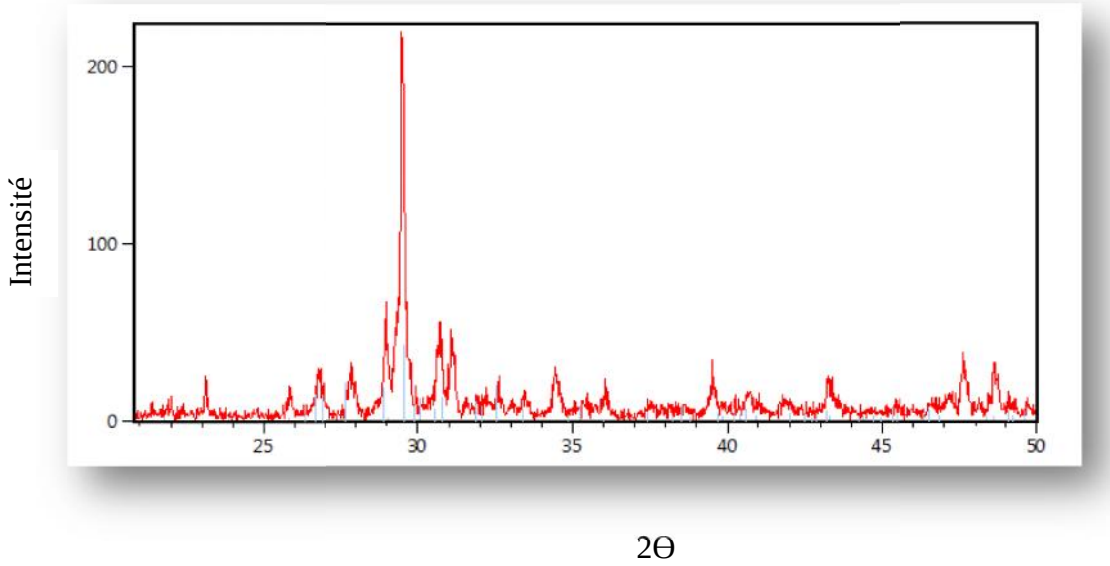
FigureV.7 : Diffractogrammedu phosphate de calcium avant calcination.

Le diffractogramme obtenu sur la poudre préparée avant calcination est présentée sur la **Figure V.7**. Lediffractogrammemontre qu'elle est cristallisée et comporte une seule phase de formule chimique (DCPD, $CaHPO_4(H_2O)_2$) qui cristallise dans un système monoclinique dont les paramètres de la maille sont : a=5.8120 Å, b=15.1800Å, c=6.2390Å, α=90,0000,β=116,4300 et γ=90,0000.



FigureV.8 : Diffractogrammedu phosphate de calcium après calcination.

Le diffractogrammede la poudre de phosphate de calcium après calcination révèle un changement dans la structure cristallographique. Le spectre comporte deux phases cristallines de formules chimiques $Ca_2P_2O_7$ et $Ca_3(PO_4)_2$qui cristallisent dans un systèmetétragonal dont les paramètres de la maille sont : a=b=6.6840Å, c=24.1450Ået α=β=γ =90°.



FigureV.9 : Diffractogramme du phosphate de calcium après sorption.

Nous remarquons qu'après sorption, ily'a apparition de deux phases cristallographiques distinctes : la première est de formule chimique $Cr_2P_2O_7$ qui cristallise dans un système Monoclinique dontles paramètres de la maille sont: a=6.9490 Å,b=8.4120 Å et c=4.5940Ået α=γ=90 °, β=107,99 °, la deuxième phase est de formule chimique $Ca_2P_2O_7$qui cristallise dans un système tetragonale dont les paramètres de la maille sont : a=b=6.6880 Å,c=24.1800 Å et α=β=γ 90°.

VI.2. Isothermes d'adsorption:

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus. L'étude expérimentale réalisée comporte une étude cinétique, une analyse de l'effet de la concentration en chrome (VI) et une modélisation des isothermes de sorption. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des phosphates de calcium synthétisés dans la rétention des ions chrome hexavalent en solution aqueuse.

VI.2.1. Effet du temps de contact:

Les expériences sur l'effet du temps de contact ont été étudiées pour des solutions de chrome hexavalentavec des concentrations initiales de 5mg/l. Le choix de cette concentration est considéré après une étude bibliographique **[24].**Les conditions opératoires sont les suivantes : Le pH initial de la solution est fixéà 4,l'agitation du mélange réactionnel est fixée à 400rpm, le rapport solide/liquide considéré est de 4g/L et nous avons varié le temps de contact solide-liquidede 10 à 120 min.

Le rendement de rétention des ions Cr(VI)par les phosphates du calcium est donné par l'équation IV.1 (page 27). La quantité d'ions Cr(VI) adsorbés est donnée par l'équation IV.2 (page 28):

Dans la**figures V.10,** nous avons représenté la variation du rendement d'adsorption du chrome (VI) par les phosphates de calcium en fonction du temps.

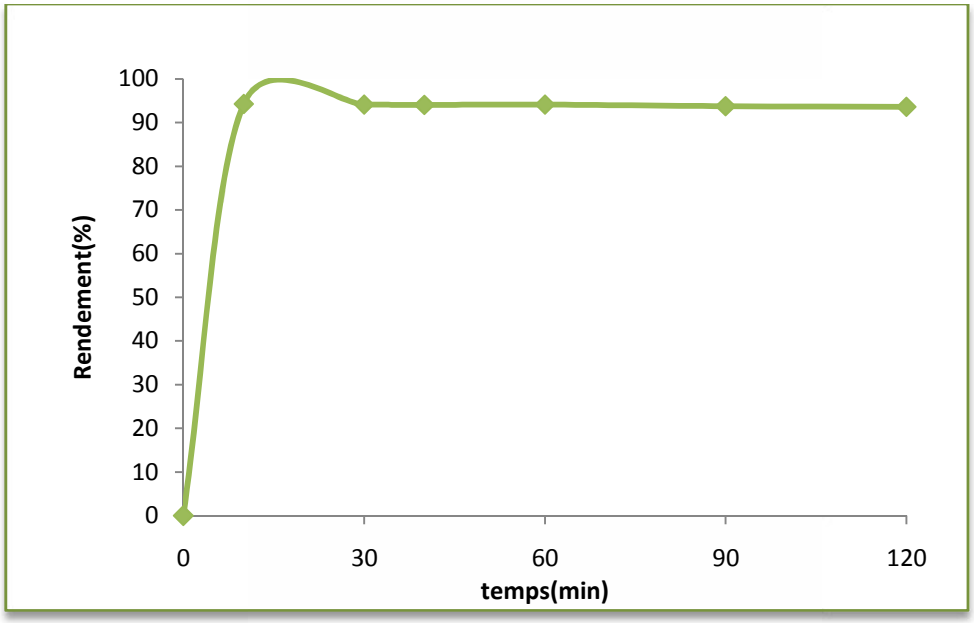


Figure V.10 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du chrome par les phosphates du calcium(Co= 5mg/L, pH_i=4, w=400rpm, S/L=4 $g.L^{-1}$).

La **Figure V.10** montre que le rendement d'adsorption du chrome (VI) sur les phosphates de calcium augmente de façon linéaire pendant les 10 premières minutes. Au delàde 30min on observe un palier dû à la saturation des sites actifs de l'adsorbant.

VI.2.1.1.Modélisation de la cinétique

Afin de modéliser la cinétique de sorption etd'évaluer les constantes de vitesse de sorption, les données cinétiques sont exploitées en utilisant deux modèles cinétiques,il s'agit du modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren et du modèle du pseudo-second ordre de Ho et McKay.

- **Modèle du pseudo-premier ordre**

L'expression générale de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \, q_e - q_t \qquad \textbf{(Equation V.1)}$$

Où :

- ✓ q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement,
- ✓ k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Après intégration de l'équation V.1et application des conditions aux limites, on obtient laforme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$log \, q_e - q_t = log \, q_e - k_1 \frac{t}{2.303} \qquad \textbf{(Equation V.2)}$$

Pour le modèle du pseudo-premier ordre, la valeur du R^2 a été déterminée par le tracé de log (q_e-q_t) en fonction du temps.

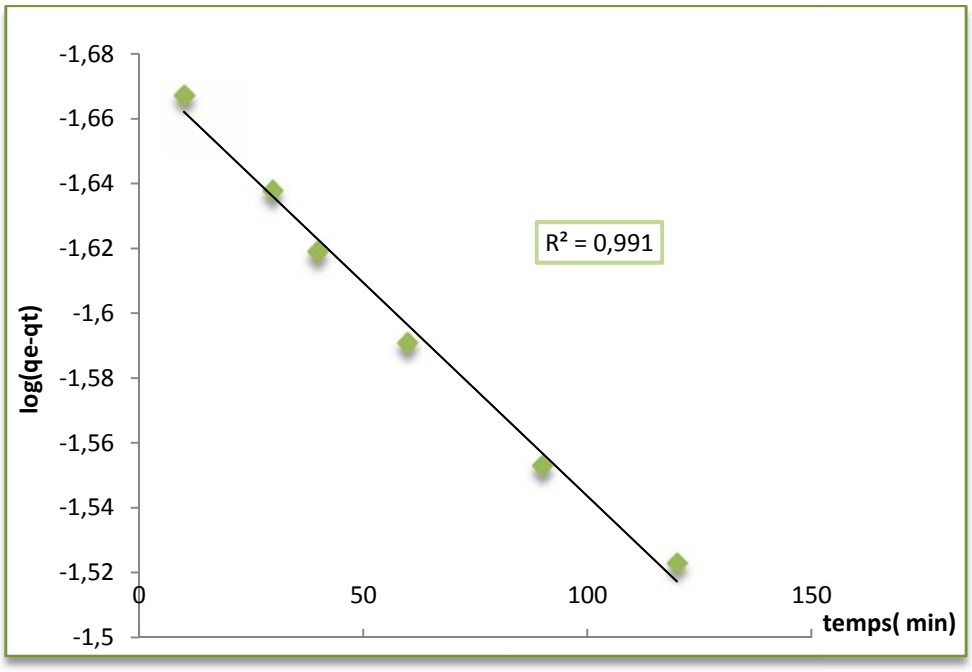


Figure V.11 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre

- **Modèle du pseudo-second ordre :**

L'expression générale est la suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \textbf{(Equation V.3)}$$

Où :

- ✓ q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement,
- ✓ K_2est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min).

La forme linéaire de l'équation est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \textbf{(Equation V.4)}$$

Le tracé de t/q_t en fonction du temps a permis de déterminer la valeur de R^2.

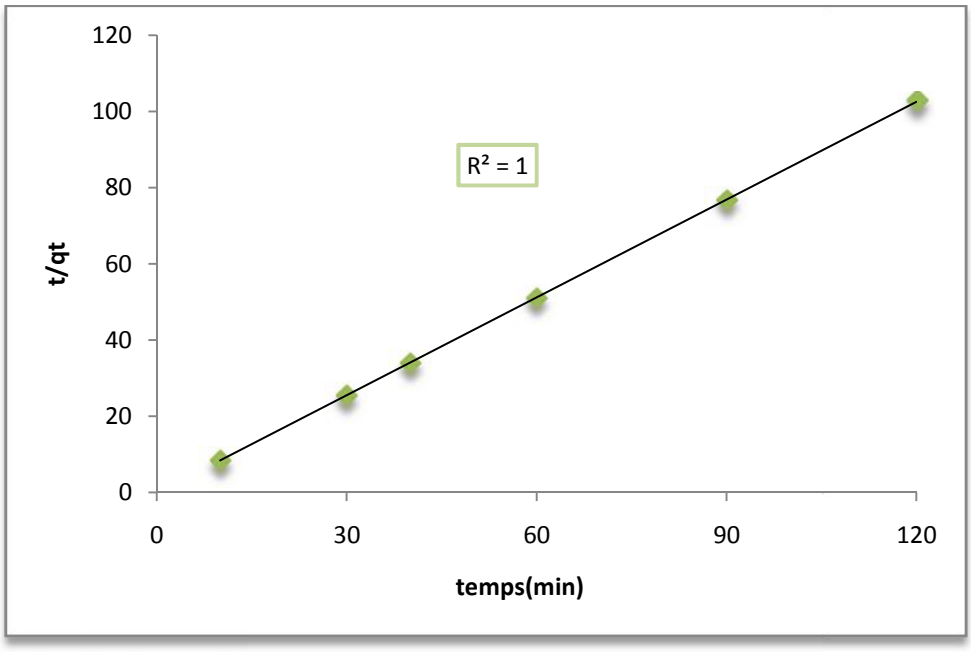


Figure V.12 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

L'ensemble des paramètres cinétiques évalués à partir des droites représentées sur les **Figures V.11**et **V.12** sont rassemblés dans le **Tableau V.4**.

Tableau V.4: Valeurs des constantes cinétiques évaluées à l'aide des deux modèles pour le cas de sorption du chrome sur la poudre apatitique

K_1 (mn^{-1})	q_e (mg/g) calculée	R^2	K_2 (g/mg.mn)	$q_e$calculée (mg/g)	R^2
0.002	**0.187**	**0.991**	**4.43**	**1.17**	**1**

Le **Tableau V.4** indique que la valeur du coefficient de corrélation R^2 pour le modèle pseudo second ordre est égale à**1**, par contre la valeur de R^2 du modèle du pseudo premier ordre est égale à **0.991**.

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont trèsproches de l'unité pour les deux modèles.Cependant, le modèle du pseudo second ordre donne une meilleure description de la cinétique de sorption des ions chrome(VI), et la valeur de la quantité adsorbée q_e calculée est proche de la valeur expérimentale.

VI.2.2. Effet de la concentration initiale

La méthode des isothermes d'adsorption est l'outil sélectionné dans ce travail pour étudier les équilibres de sorption mis en jeu lors du contact entre les phosphates de calcium et le chrome hexavalent. Elle constitue un moyende déterminer facilement la capacité d'adsorption maximale (q_{max}).

Les isothermes d'adsorption peuvent également être modélisées à l'aide de formules empiriques qui permettent d'accéder aux constantes caractéristiques de l'équilibre. Elles sont susceptibles de caractériser tant les aspects quantitatifs que qualitatifs de l'interaction entre les cations métalliques et les phosphates du calcium. Elles sont obtenues en représentant la quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre du métal dans la solution (Q_e= f (C_e)).

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale du chrome hexavalent(2mg.l^{-1}, 5mg.l^{-1}, 7mg.l^{-1}, 10mg. l^{-1},12 mg. l^{-1} et 15mg.l^{-1}) en contact avec une masse fixée (0.2g) de phosphates de calcium (d<0.5mm) pendant 30 minutes à 20°C, le pH égale 4 et l'agitation est fixée à 400 rpm.

L'allure des courbes représentées par la **Figure V.13**, montre que l'isotherme d'adsorption du chrome hexavalent sur les phosphates du calcium correspondrait à une isotherme du type I. Ce dernier indique une augmentation continue de la capacité d'adsorption proportionnellement à la concentration de l'adsorbat jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur d'équilibre.

Par contre pour le rendement de rétention la **Figure V.14** montre qu'il subit une diminution à partir de la concentration de 5 mg/L.

Ceci s'expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions métalliques dans la solution sont élevés, en conséquence tous les ions du chrome hexavalent peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de Cr(VI) adsorbé par gramme d'adsorbant Q_e est plus importante, ce qui provoque une saturation du support et donc une quantité des ions reste libres dans la solution, donnant un rendement faible.

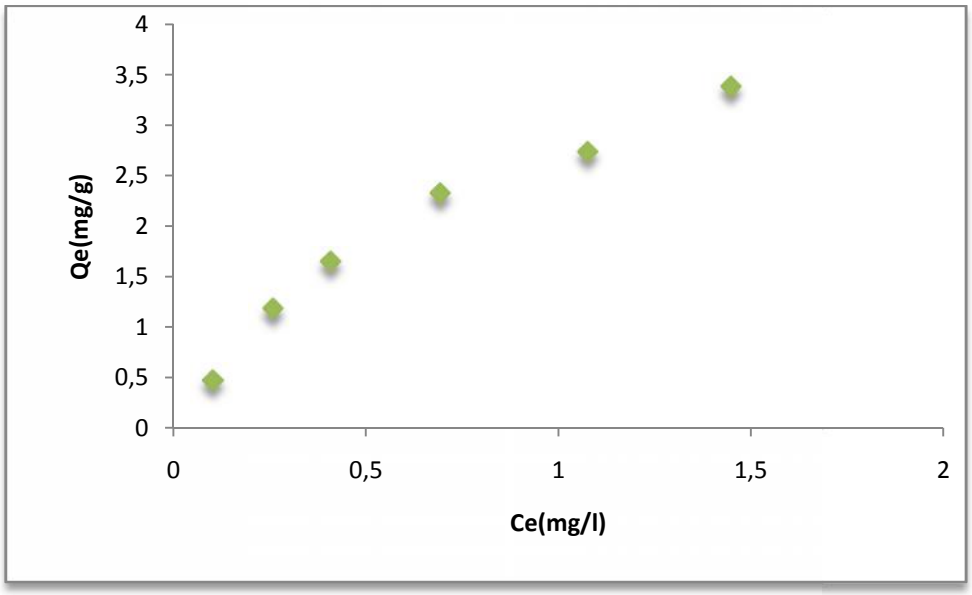


Figure V.13: Isothermes d'adsorption des ions Cr(VI) sur les phosphates du calcium (pH=4, m= 0.2g, t_c =30mn et température 20°C).

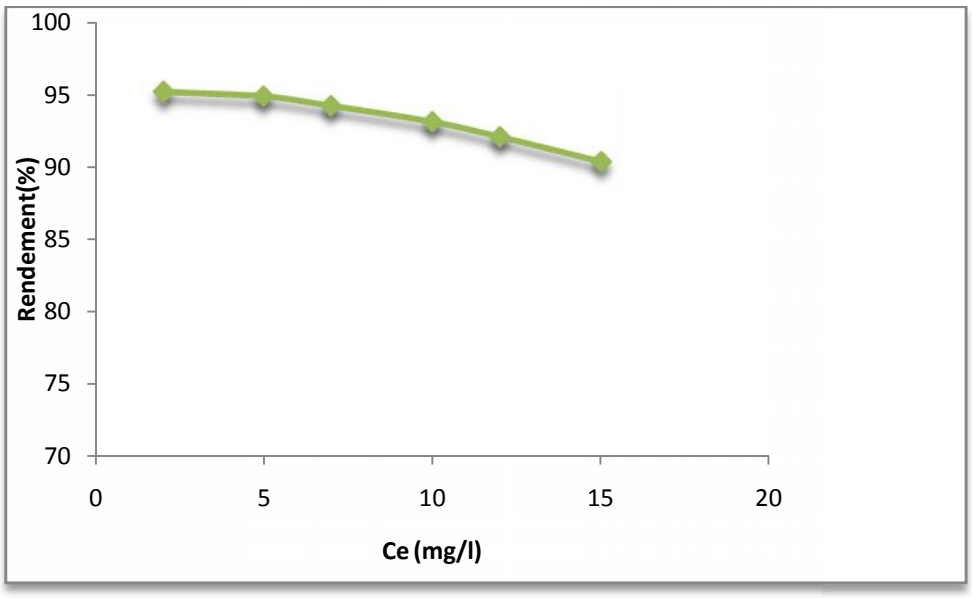


Figure V.14: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale(pH=4, m= 0.2g, t_c =30mn et température 20°C)

VI.2.2.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Deux modèles d'adsorption sont décrits dans la littérature par Langmuir, Freundlich.Ces modèles permettent de comprendre les mécanismes d'interactions entre la surface de l'adsorbant (les phosphates de calcium) et l'élément adsorbé (Le métal).
Les formes linéaires représentées par les **Figures V.16**et **V.17** sont données par les équations suivantes :

- **Langmuir**

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} + \frac{1}{Q_{max}} c_e \qquad \textbf{(EquationV.5)}$$

Ou

Q_{max} : la capacité maximale d'adsorption (mg/g),

C_e : la concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/ L),

b : constante d'équilibre (L/mg).

- **Freundlich**

$$ln\, q_e = ln\, k_f + \frac{1}{n} ln\, c_e \qquad \textbf{(EquationV.6)}$$

Les principaux paramètres, caractérisant chaque isotherme, sont regroupés dans le **Tableau V.5** suivant :

Tableau V.5 : Récapitulatif des paramètres de l'adsorption du chrome sur les phosphates de calcium

Langmuir			**Freundlich**		
b_L	q_{max}(cal)	R^2	K_F	n	R^2
0.956	5.74	0,978	0.355	3.54	0.878

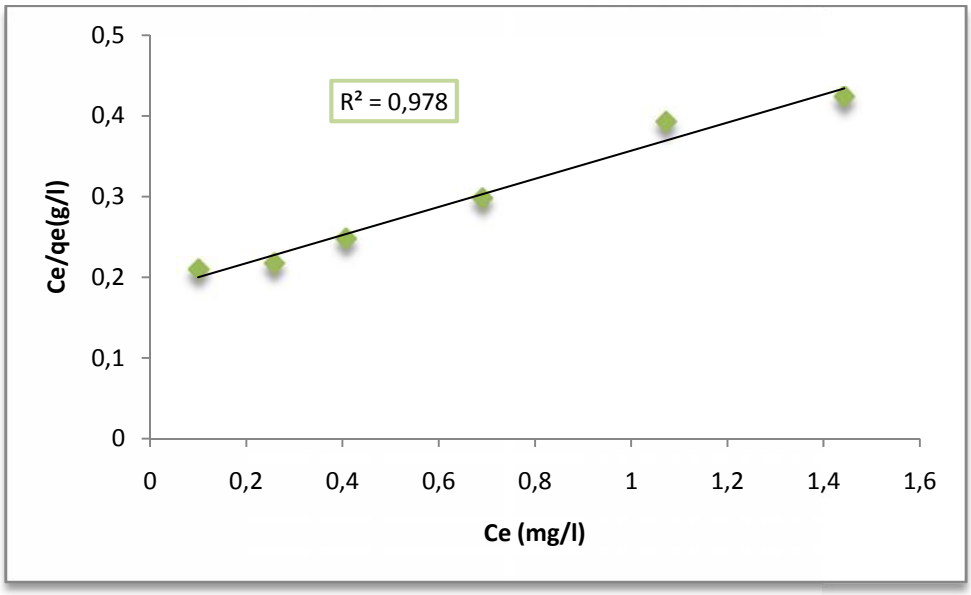
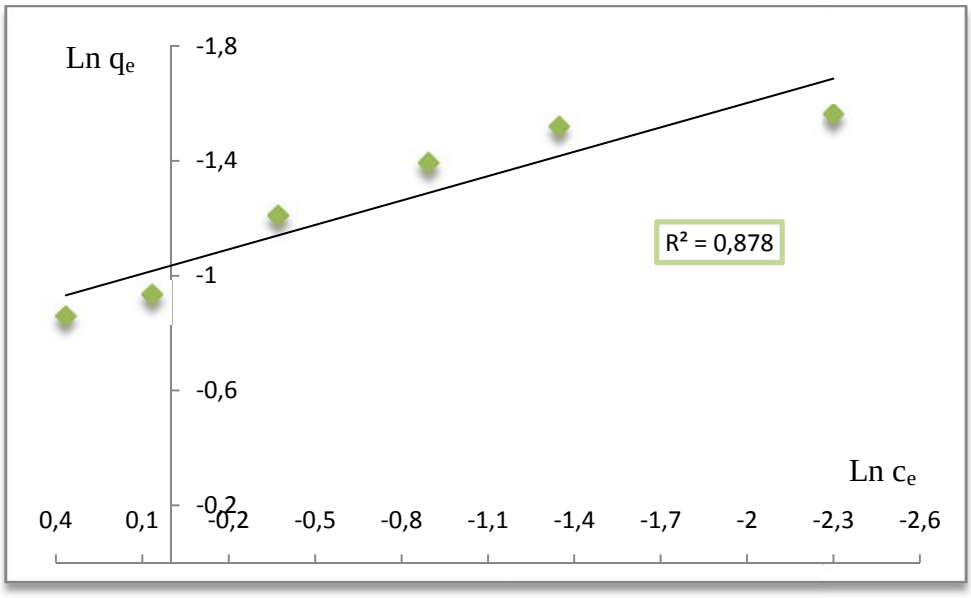


Figure V.15 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir.



FigureV.16 : Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich.

Le coefficient de corrélation obtenuest élevé indiquant un bon ajustement de l'équation aux résultats expérimentaux. Ainsi, le coefficientde corrélation indique que le modèle de Langmuir est celui qui décrit le mieux le phénomène de sorption du chrome VI à la surface des phosphates de calcium. Ces résultats indiquent que la sorption se réalise avec formation d'une monocouche moléculaire. Il s'agit d'une sorption localisée sur des sites de même énergie sans interaction entre les molécules adsorbées.

CONCLUSION

L'objectif des travaux réalisés dans cette étude était la valorisation des coquilles d'œufscomme source de calcium pour la synthèse des phosphates de calcium, en tant que support naturel d'adsorption du chrome hexavalent en milieu aqueux. Afin de déterminer l'efficacité et le mécanisme d'adsorption du chrome(VI), Nous avons testé les quatre modèles mathématiques suivants : les isothermes de Freundlich, de Langmuir, pseudo premier ordre et pseudo second ordre.

La première partie du travail expérimental a été consacré à la caractérisation de l'adsorbant synthétisé avant et après calcination, En effet nous avons considérer : la spectroscopie infrarouge (IR), analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus des caractéristiques structurales et physico-chimiques du phosphate de calcium montrent la formation de la DCPD [$CaHPO_4$, $2H_2O$]. L'étude de l'effet de la calcination du phosphate DCPD a montré que les processus de la décomposition sont complexes et s'effectuent selon la température, en plusieurs étapes avec formation d'un intermédiaire instable considéré comme une monétite hautement désordonnée, qui ensuite se cristallise pour conduire à un pyrophosphate de calcium. Les données de calcination ont ainsi été corrélées aux différentes fréquences de vibrations des molécules H_2O observées par spectroscopie IR. Cette corrélation a justifié le caractère complexe de la réaction de décomposition thermique du phosphate de calcium.

Dans la seconde partie de ce travail, l'utilisation du phosphate $CaHPO_4$, $2H_2O$ comme matrice de dépollution d'une eau chargée en ions chrome (VI) a permis d'évaluer l'efficacité de ce solide, avec un rendement de 95%.

L'étude expérimentale montre que le modèle de Langmuir décrit correctement la sorption du chrome hexavalent sur les phosphates de calcium. Le modèle de pseudo- second ordre et de Langmuir estcelui qui convient pour décrire la cinétique de sorption.

La capacité maximale de rétention des ions chrome (VI) par le phosphate DCPD calculée est égale à 5,74 mg/g.

Enfin, en perspectives de recherche, nous envisageons l'extension de l'étude de la dépollution des eaux à espèces métalliques et polluants organiques, tout en optimisant la synthèse de phosphates de calcium par voie aqueuse à partir des coquilles d'œufs et en procédant à sa régénération.

REFERENCES

[1] M. Hadioui, (2007), Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse, thèse de Doctorat, université Paul Sabatier, Toulouse (France).

[2] Duc.M., (2002), Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide. Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris.

[3] S. Bailliez, (2003), Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique: Processus cinétiques et transfert thermique.Thèse de doctorat. Ecole doctorale Chimie Lyon.

[4] Fowler.B.O., (1974), Infrared studies of apatite's I. Vibrational assignements for calcium, strontium and barium hydroxyapatite utilizing isotopic substitution, journal of inorganic chemistry, 13, p 194-207.

[5] El Hammari.L., (2007), synthèse et études physicochimiques des phosphates de calcium poreux greffes par des molécules organique : structure et processus d'adsorption ; laboratoire de chimie physique Générale à la faculté des Sciences de Rabat.

[6] W.W. Eckenfelder. (1982), ''Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation'', Edition Lavoisier Paris, pp 503.

[7] O. Atteia. (2005), ''Chimie et pollutions des eaux souterraines'', Edition Tec & Doc Lavoisier, pp 398.

[8] Deschamps T., Benzaazoua M., Bussière B., Belem T. and Mbonimpa M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels, La revue Vertigo en sciences de l'environnement, 2, pp 1-11.

[9] Centre SPIN. (1997).Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe Génie des Procédés, Ecole des Mines de Saint-Étienne.

[10] Barnhart J. (1997). Occurences, uses, and properties of chromium. Regulatory Toxicology and Pharmacology (26), pp 83-87.

[11] Rai D., Sass B. M. and Moore D.A. (1987).Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. Inorg. Chem.26, pp 345-349.

[12] **Palmer C. D. and PuIs R. W. (1994)**. Natural Attenuation of Hexavalent Chromium in Groundwater and Soils. EPA Ground Water Issue.

[13] Taldi A. (2006). Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Thèse de doctorat, Rabat.

[14] Eid A.H., Keshtkar H. and Zahir K. O. (1996). Characterization and treatment of the soil of an industrial site contamined with chromium (VI). J. Envron. Sci. Health, (A31), 1, pp 227-247.

[15] P.BENABEN., « chromage », Techniques de l'ingénieur., M1615.

[16] **Zafra-Stone S., Bagchi M., Preuss H. G. and Bagchi D. (2007)**. Benefits of chromium (III) complexes in animal and human health. The Nutritional Biochemistry of Chromium (III), pp 183-206.

[17] AZIRI Sabrina. (2012). Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Mag: Chimie de l'environnement: UMMTO.

[18] **Chitour C. E. (1981)**.Chimie des surfaces. Introduction à la catalyse, 2éme Edition. Alger.

[19]Chitour C .E. (1992), Chimie des surfaces. Vol II, éd. OPU.

[20] **Langmuir I. (1916).**The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Journal of the American Chemical Society, Vol 38, pp 2221–2295.

[21] **Freundlich H.M.F. (1906).** Over the adsorption in solution. Journal of Physical Chemistry, Vol 57, pp 385-471.

[22] Lemarchand D. (1981). Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes.

[23] GRANADOS-CORREA F., BONIFACIO-MARTINEZ J., SERRANO-GOMEZ J. (2010). Synthesis and characterization of calcium phosphate and its relation to Cr(VI) adsorption properties. 26, 2,pp 129-134.

[24]Ghorban Asgari, Ali Reza Rahmani et al. (2012), Kinetic and Isotherm of Hexavalent Chromium Adsorption onto Nano Hydroxyapatite. Journal of Research in Health Sciences. 12(1): pp 45-53.

ANNEXES

1. Principe de la technique d'analyse par spectroscopie UV –Visible :

Un spectrophotomètre est Composé essentiellement d'une source de lumière, d'un monochromateur, d'une cellule d'absorption et d'un détecteur. Ces constituants sont Schématisés dans la figure:

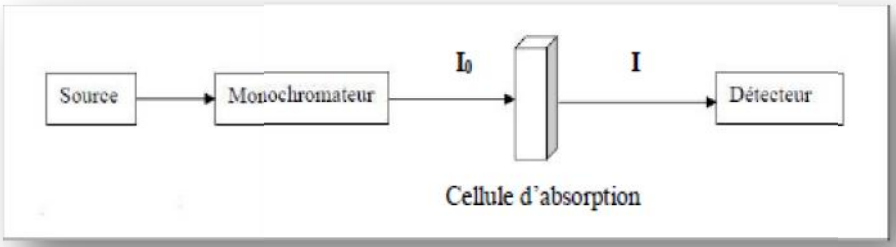


Figure1 : Les constituants d'un spectrophotomètre UV-Visible.

La spectrophotométrie UV-visible est basée sur l'absorption de radiations lumineuses dans lesdomaines de l'ultraviolet (200 - 400 nm) et du visible (400-900 nm) par les molécules d'unéchantillon dilué dans une solution donnée. C'est la méthode la plus utilisée pour quantifierles différents éléments organiques et inorganiques.La spectrophotométrie est basée sur une simple relation entre l'absorption des radiations parla solution et l'intensité de la couleur de celle-là. Cette couleur est due à des transitionsélectroniques dans les orbitales moléculaires d.

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incidentd'intensité I0 atteint l'échantillon qui en absorbe une partie, le détecteur mesurant une intensité I. Le rapport de I à I_0 (en %) exprime la transmission T :

$$\mathbf{T\ (\%) = (I_0 / I).100}$$

On utilise aussi la densité optique (ou absorbance) définie par la relation :

$$\mathbf{A = -\log (I_0 / I)}$$

L'absorbance A d'un échantillon est reliée à sa concentration par la loi de BEER-LAMBERT:

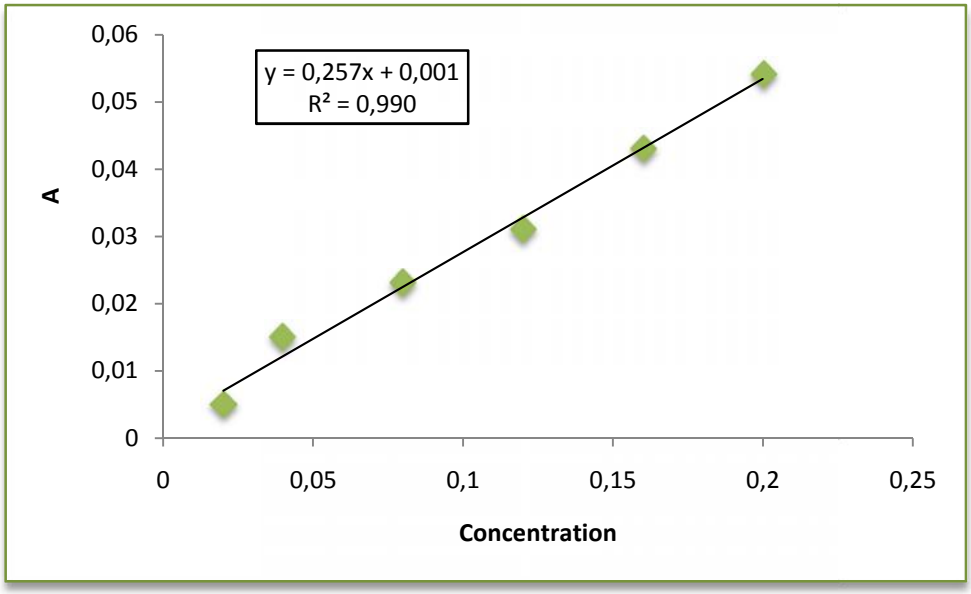
$$\mathbf{A = \sum \varepsilon \cdot l \cdot C}$$

ε: coefficient d'extinction molaire (L. mol^{-1}. cm^{-1}),

L : longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm),

C_i : concentration de l'espèce i (mol. L^{-1}).

2. Courbe d'étalonnage :



3. Linéarisation de l'équation de Langmuir :

L'équation de Langmuir citée au chapitre V, $\boldsymbol{q_e = q_{max}\frac{K_l C_e}{1+K_l C_e}}$peut être linéarisée poudéterminer les paramètres q_{max} et K_L et ce en traçant la transformée linéaire ci-dessous de cette équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_l q_{max}}$$

On trace donc $\frac{C_e}{q_e}$en fonction de C_e qui sera une droite de pente $\frac{1}{q_{max}}$et d'ordonnée à l'origine$\frac{1}{K_l\, q_{max}}$

Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l' origine nous permettent ainsi d'évaluer les paramètres de l'équation de Langmuirq_{max}et K_l.

4. Linéarisation de l'équation de Freundlich :

Similairement au cas de l'équationde Langmuir, l'équation de Freundlich peut aussi être linéarisée pour déterminer ses paramètres k_f et n_f :

Equation de Freundlich : $q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$

Transformée de l'équation : $\log q_e = \frac{1}{n_F} \log C_e + log\ K_F$

Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite de pente $\frac{1}{n_F}$ et d'ordonnée à l'origine k_F.

Résumé :

Le rejet de métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses.

L'objectif de ce travail est l'étude de la sorption des cations Cr(VI)sur des phosphatesde calcium synthétisés à partir de matériauxnaturels. Ces matrices ont été caractérisées par différentes techniques d'analyses (IR, DRX et MEB). Le pH du milieu, la concentration initiale du métal, le temps de contact et la masse de l'adsorbant ont été identifiés comme les facteurs les plus influents sur le taux de réduction de la concentration des ions Cr(VI)en solution aqueuse.Les matricessynthétisées ont prouvé leurs capacités à éliminerle chrome hexavalents.

Par ailleurs, nous avons montré que le modèle d'adsorption de Langmuirdécrit correctement les isothermes d'adsorption.

Mots clés : métaux lourds, coquilles d'œufs, sorption, isothermes

Abstract :

The release of heavy metals into the environment poses major problems for ecosystems and human health. Among the proposed solutions, adsorption techniques seem particularly promising.

The objective of this work is the study of sorption of cations Cr (VI) on calcium phosphates synthesized from natural materials. These matrices were characterized by various analytical techniques (IR, XRD and SEM). The pH of the medium, the initial concentration of the metal, the contact time and the mass of the adsorbent have been identified as the most influential factors on the rate of reduction of the concentration of Cr (VI) ions in aqueous solution. The synthesized arrays have proven their ability to eliminate hexavalent chromium.
Furthermore, we showed that the adsorption Langmuir model correctly describes the adsorption isotherms.

Keywords: heavy metals, eggshells, sorption isotherms