

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI
TIZI-OUZOU



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE DE MAGISTER
Spécialité : Chimie
Option : Chimie de l'Environnement

Présenté par
Mr. LATEB Yacine

Intitulé :

Utilisation de matériaux naturels ou synthétiques pour la décontamination de solutions chargées en métaux lourds. Essai d'application à des effluents industriels

Devant le jury d'examen composé de :

Hakim LOUNICI	; professeur	; UMMTO	; Président
Farida FERNANE	; M.C.(A)	; UMMTO	; Rapporteur
M.Oimar MECHERRI	; professeur	; UMMTO	; Examineur
Abdelhamid ELIAS	; M.C.(A)	; UMMTO	; Examineur
Smail MEZIANE	; M.C.(A)	; UMMTO	; Examineur
Lydia ADOUR/DJABRI	; M.C.(A)	; UMMTO	; Invitée

Soutenu le 05/10/2010

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO) ; je remercie le directeur du laboratoire Mr. S.TAZKRATT ainsi que toute son équipe.

J'exprime mes profonds remerciements au Dr. F. FERNANE pour l'aide compétente qu'elle m'a apportée, pour sa patience et son encouragement à finir ce travail. Son œil critique m'a été précieux pour structurer et améliorer la qualité du contenu de ce mémoire.

Ensuite j'exprime ma gratitude aux membres du jury présidé par le professeur H.LOUNICI et composé du professeur M.O. MECHERRI et des maitres de conférences A. ELIAS, S. MEZIANE et L.ADOUR/DJABRI pour avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Mr. A. HADJ KACI, chef du département de biologie de l'UMMTO et toute son équipe, et Mr. R. MOUSSAOUI, chef du département de Chimie de l'UMMTO, et toute son équipe pour leurs soutiens moraux et matériels.

J'exprime ma gratitude à tous les travailleurs de l'ENIEM qui m'ont aidé à réaliser une partie de ce travail.

L'aboutissement de ce travail a aussi été encouragé par de nombreuses discussions avec des collègues de disciplines variées. Je ne citerai pas de noms ici, pour ne pas en oublier certains.

Enfin, que tous ceux qui ont contribué à ma formation trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

*Je dédie ce modeste travail
à ma femme Linda/yasmine
ainsi qu'à mes deux filles
Anais et Ines*

Liste des symboles et abréviations

C_i : concentration initiale en cation métallique à t=0 (mg/L)

C : concentration en cation métallique à l'instant t (mg/L)

C_e : concentration en cations métallique à l'équilibre (mg/L)

q : capacité de fixation par gramme d'adsorbant (mg/g)

q_e : capacité de fixation par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

m : masse de fixateur (g)

x : quantité de cation métallique fixée (mg)

V : volume de la solution (mL)

Am : coquille amande

Hap : hydroxyapatite synthétique

Os : os de canard.

x/m : quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbat (mg/g)

Qm : capacité d'adsorption ultime (mg/g)

b : constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant. Elle indique également l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant.

R : constante des gaz parfaits

R² : coefficient de régression

T : température absolue °K

Kd : constante de dissociation de l'adsorbat égale à 1/b.

K, n : constantes expérimentales de Freundlich qui dépendent de la nature de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

Δ G⁰ : Enthalpie libre d'adsorption (K.J/mole)

Hap.Co : Cu²⁺ fixé sur hydroxyapatite synthétique

Hap.Co : Co²⁺ fixé sur hydroxyapatite synthétique

OS.Cu : Cu²⁺ fixé sur les os de canard

OS.Co : Co²⁺ fixé sur les os de canard

Am.Cu : Cu²⁺ fixé sur coquille d'amande

Am.Co : Co²⁺ fixé sur coquille d'amande

TG : thermogravimétrie

ATD : analyse thermique différentielle

MEB : Microscopie électronique à balayage

IRTF : Infrarouge à transformée de fourrier

DRX : Diffraction des rayons X

Liste des tableaux et figures

Tableau I-1 : pH du début de précipitation des hydroxydes métalliques pour une concentration totale C (A : 10^{-2} M ; B : 10^{-4} M)	page 5
Tableau I-2 : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre	page 7
Tableau I-3 : Quelques propriétés physico-chimiques du cobalt	page 10
Tableau II-1 : Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans les rejets industriels pour les principaux pays industrialisés et en Algérie	page 13
Tableau II-2 : Production mondiale d'amande en 2007.....	page 20
Tableau II-3 : Quelques études portant sur l'adsorption sur des biomasses.....	page 21
Tableau II-4 : Les différents phosphates de calcium usuels	page 28
Tableau III-1 : Composition et Propriétés physico-chimiques des coquilles d'amande	page 36
Tableau III-2 : composition minérale de la coquille d'amande	page 37
Tableau III-3 : température d'ébullition des produits formés lors de la pyrolyse de la lignine	page 42
Tableau III-4 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de la coquille d'amande	page 44
Tableau III-5 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de l'apatite naturelle	page 46
Tableau III-6 : Paramètres de la maille de l'hydroxyapatite naturelle.....	page 48
Tableau III-7 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de l'apatite synthétique	page 49
Tableau IV-1 : paramètres calculés du modèle de LAGERGREN pour l'adsorption de Cu^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes.....	page 62
Tableau IV-2 : constantes de FREUNDLICH calculées et coefficient de corrélation pour la sorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur mouture de coquilles d'amandes.....	page 66
Tableau IV-3 : constantes de LANGMUIR calculées, surface de la monocouche et coefficient de corrélation pour la sorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur mouture de coquilles d'amandes.....	page 66
Tableau IV-4 : valeurs thermodynamiques (ΔG°) pour la sorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur mouture de couilles d'amandes à température ambiante.....	page 66
Tableau IV-5 : Adsorption-Désorption-Régénération de la coquille d'amande	page 69
Tableau IV-6 : Caractéristiques des effluents analysés	page 87
Tableau IV-7 : Concentration des éléments majoritaires (Cr et Zn) dans les effluents industriels avant les essais de sorption	page 87

Tableau **IV-8** : Résultats des essais de sorption du chrome totalpage 88

Tableau **IV-9** : Résultats des essais de sorption du zincpage 89

Figure **II-1** : Les cinq types d'isothermes d'adsorptionpage 17

Figure **II-2** : Calcul de la spéciation des ions métalliques Cu (II) en fonction du pH avec une concentration ionique initiale de 0.2mM (lignine : 2,5 g / L)page 25

Figure **II-3** : Structure schématique en 3 dimensions de la maille d'hydroxyapatite montrant la composition élémentaire de chaque plan suivant l'axe zpage 29

Figure **III-1** : Photo du fruit de l'amandier et sa coquille (endocarpe)..... page 34

Figure **III-2** : Composition de la coquille d'amande en humidité, matière minérale et matière organiquepage 35

Figure **III-3** : Spectre EDS des cendres de coquille d'amande (à gauche).
Quantification des pics (à droite).....page 37

Figure **III-4** : Images MEB de la surface de la coquille d'amandepage 38

Figure **III-5** : Images MEB de l'intérieur poreux d'une cavitépage 38

Figure **III-6** : Thermogramme n°1 (pyrolyse de la coquille d'amande)page 39

Figure **III-7** : Thermogramme n°2 (oxydation de la coquille d'amande par l'oxygène)page 40

Figure **III-8** : Courbe ATD-ATG d'une ligninepage 40

Figure **III-9** : Courbe ATD-ATG de la cellulosepage 41

Figure **III-10** : Schéma de la décomposition thermique d'une lignine.....page 42

Figure **III-11** : Diffractogramme de la coquille d'amandepage 43

Figure **III-12** : Spectre ITRF de la coquille d'amandepage 44

Figure **III-13** : Spectre IRTF de l'apatite naturelle.....page 46

Figure **III-14** : image MEB de l'apatite naturelle.....page 47

Figure **III-15** : Spectre EDS de l'apatite naturelle (à gauche).
Quantification des pics 'à droite).....page 47

Figure **III-16** : Diffractogramme de l'apatite naturellepage 48

Figure **III-17** : spectre infrarouge de l'apatite synthétique.....page 49

Figure **III-18** : Superposition des spectres infrarouge des apatites (naturelle et synthétique)page 50

Figure **III-19** : image MEB de l'apatite synthétiquepage 51

Figure **III-20** : spectre EDS de l'apatite synthétique (à gauche).Quantification des pics (à droite).....page 51

Figure **III-21** : Spectre DRX de l'apatite synthétique.....page 52

Figure **IV-1** : Schéma du dispositif expérimentalpage 55

Liste des figures

Figure IV-2 : Quantité de polyphénols totaux dans les eaux de lavage de la mouture de coquilles d'amandes.....	page 56
Figure IV-3 : Evolution en fonction du temps du pH de l'eau distillée mise en contact de mouture de coquilles d'amandes de différentes granulométries	page 57
Figure IV-4 : Evolution en fonction du temps du pH de solutions de cobalt mises en contact de mouture de coquilles d'amandes de différentes granulométries	page 58
Figure IV-5 : Evolution en fonction du temps du pH de solutions de cuivre mises en contact de mouture de coquilles d'amandes de différentes granulométries.....	page 58
Figure IV-6 : Influence du pH initial sur le rendement de sorption sur la mouture de coquilles d'amandes.....	page 59
Figure IV-7 : Cinétique d'adsorption du cuivre sur la mouture de coquilles d'amandes	page 60
Figure IV-8 : Comparaison des cinétiques de sorption du cuivre et du cobalt par les grains de mouture de coquilles d'amandes.....	page 61
Figure IV-9 : Modèle de LAGERGREN pour la cinétique d'adsorption du cuivre par les grains de mouture de coquilles d'amandes	page 61
Figure IV-10 : Influence de la concentration initiale sur le % de sorption des ions Cu^{2+} sur mouture de coquilles d'amandes.....	page 62
Figure IV-11 : Influence de la concentration initiale sur le % de sorption des ions Co^{2+} sur mouture de coquilles d'amandes.....	page 63
Figure IV-12 : Isotherme d'adsorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture de coquilles d'amandes	page 64
Figure IV-13 : Transformée linéaire de l'équation de LANGMUIR pour l'adsorption du cuivre sur la mouture de coquilles d'amandes	page 64
Figure IV-14 : Transformée linéaire de l'équation de FREUNDLICH pour l'adsorption du cuivre sur la mouture de coquilles d'amandes	page 65
Figure IV-15 : Transformée linéaire de l'équation de LANGMUIR pour l'adsorption du cobalt sur la mouture de coquilles d'amandes	page 65
Figure IV-16 : Transformée linéaire de l'équation de FREUNDLICH pour l'adsorption du cobalt sur la mouture de coquilles d'amandes	page 65
Figure IV-17 : Influence du rapport solide/liquide sur le rendement d'adsorption des ions Co^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes pour différentes concentrations.	page 67

Figure **IV-18** : Influence du rapport solide/liquide sur le rendement d'adsorption des ions Cu^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes pour différentes concentrations.page 68

Figure **IV-19** : Influence de la granulométrie sur le rendement d'adsorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes.....page 69

Figure **IV-20** : Evolution en fonction du temps du % d'adsorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture de coquilles d'amandes.....page 70

Figure **IV-21** : Evolution du % de sorption de Cu^{2+} en fonction du volume ayant traversé le lit de mouture de coquilles d'amandes.....page 71

Figure **IV-22** : Profil d'adsorption du cuivre par le lit de mouture de coquilles d'amandes.....page 72

Figure **IV-23** : Evolution du taux de Co^{2+} adsorbé en fonction du volume ayant traversé le lit de mouture de coquilles d'amandespage 72

Figure **IV-24** : Evolution du taux de Cu^{2+} adsorbé en fonction du volume ayant traversé le lit de mouture de coquilles d'amandespage 73

Figure **IV-25** : Influence de la granulométrie sur la quantité de Cu^{2+} par gramme de mouture de coquilles d'amandes pour différentes granulométries.....page 73

Figure **IV-26** : Influence de la quantité de mouture de coquilles d'amandes sur le % de sorption de Co^{2+} page 74

Figure **IV-27** : Influence de la quantité de mouture de coquilles d'amandes sur le % de sorption de Cu^{2+} page 75

Figure **IV-28** : Cinétique de sorption de Cu^{2+} sur la poudre d'apatite synthétiquepage 77

Figure **IV-29** : Evolution de la quantité de Co^{2+} fixée par les grains d'apatite en fonction du rapport solide/liquidepage 77

Figure **IV-30** : Evolution de la quantité de Co^{2+} fixée par les grains d'apatite en fonction du rapport solide/liquidepage 76

Figure **IV-31** : Evolution du % de Cu^{2+} fixé par la poudre d'apatite naturelle.....page 78

Figure **IV-32** : Evolution du % de Co^{2+} fixé par la poudre d'apatite naturelle.....page 79

Figure **IV-33** : Evolution du % de Cu^{2+} adsorbé en fonction du volume de solution percolant le lit de poudre d'apatite ou de mouture de coquilles d'amandes.....page 79

Figure **IV-34**: Spectre EDS des grains de coquilles d'amandes après fixation du cuivre (à gauche). Quantification des pics (à droite).....page 80

Figure **IV-35**: Spectre EDS des grains de coquilles d'amandes après fixation du cuivre (à gauche). Quantification des pics (à droite).....page 81

Liste des figures

Figure IV-36 : spectres IRTF des grains de mouture de coquilles d'amandes avant et après fixation des cations métalliques.....	page 81
Figure IV-37 : Spectre EDS de l'hydroxyapatite synthétique après contact avec Cu^{2+}	page 83
Figure IV-38 : Spectre EDS de l'hydroxyapatite synthétique après contact avec Co^{2+}	page 84
Figure IV-39 : Spectres DRX superposés de l'Os(en bas), de l'Os après contact avec Cu^{2+} (en haut) et de l'Os après contact avec Co^{2+} (au milieu)	page 85
Figure IV-40 : Spectres DRX superposés de l'Hap (en bas), l'Hap après fixation de Cu^{2+} (en haut) et l'Hap après fixation de Co^{2+} (au milieu).....	page 86

Sommaire

INTRODUCTION	page1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : Généralités sur la pollution	
1 - La pollution	page 3
2 - Métaux lourds	page 3
3 - Contamination de l'eau par les métaux lourds	page 4
4 - Toxicité des métaux lourds	page-5
5 - Le cuivre	page-6
5-1- Généralités.....	page-6
5-2 - Toxicité du cuivre.....	page -7
6- Le cobalt	page 9
6-1- Généralités	page 9
6-2-Toxicité du cobalt.....	page 10
Chapitre II : Techniques de dépollution	
Introduction	page 12
I - Eaux et effluents industriels.....	page 13
II - Traitement des effluents industriels.....	page 14
1 - Traitement primaire.....	page 14
2 - Traitement physico-chimique.....	page 14
3 - Traitement biologique.....	page 15
4 - Traitement tertiaire.....	page 15
III- La sorption.....	page 15
1 – Définitions.....	page 15
2 - Isothermes d'adsorption	page 16
3 - Modélisation mathématique des isothermes	page 18
3 – 1 - Adsorption en monocouche	page 18
3 – 2 - Adsorption en multicouches	page 19
IV- Adsorption sur des biomasses.....	page 19
1 - Revue des travaux d'adsorption sur des biomasses.....	page 20
2 - Paramètres opératoires influant le rendement d'adsorption sur des biomasses.....	page 21
3 - Mécanismes d'adsorption sur les biomasses.....	page 24
V - Adsorption sur les apatites.....	page 25
1 - Revue des travaux antérieurs sur les apatites.....	page 26

2 - Synthèse de l'hydroxyapatite	page 26
3 - Les propriétés de l'hydroxyapatite.....	page 28
4 - Capacité de sorption de cations métalliques par les apatites.....	page 30
5 - Mécanisme de sorption par les apatites.....	page 30

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Présentation et caractérisation des matériaux

Introduction	page 32
I – Caractérisation de la coquille d'amande.....	page 33
1 - Présentation	page 33
2 - Traitement de la coquille d'amande.....	page 34
3 - Teneurs de la coquille d'amande en humidité, matière organique et matière minérale.....	page 34
4 - Analyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	page 36
5 - Analyse Thermique	page 38
6 – Analyse par diffraction des rayons X.....	page 42
7 - Analyse infrarouge.....	page 43
II – Caractérisation de l'apatite naturelle (os de canard).....	page 45
1 - Composition chimique des os.....	page 45
2 - Prétraitement de l'os	page 45
3 - Analyse infrarouge.....	page 46
4 – analyse au microscope électronique à balayage.....	page 47
5 - Analyse par diffraction des rayons X.....	page 48
III – Caractérisation de l'apatite synthétique.....	page 49
1 - Analyse infrarouge.....	page 49
2 - Analyse au microscope électronique à balayage.....	page 50
3 - Analyse par diffraction des rayons X.....	page 51
Conclusion	page 53

Chapitre IV : Sorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les matériaux caractérisés

I- Protocole expérimentale	page 54
1 – mode batch.....	page 54
2 – mode colonne.....	page 55
3 – prétraitement de la mouture de coquille d'amande.....	page 55
II- Sorption sur mouture de coquille d'amande en mode batch.....	page 56
1- Evolution du pH au cours de la sorption.....	page 56

2- Influence du pH sur le rendement de sorption.....	page 58
3-Cinétique de sorption.....	page 59
4-Influence de la concentration initiale.....	page 62
5-Isothermes de sorption.....	page 63
6-Effet du rapport solide/liquide.....	page 67
7-Influence de la granulométrie.....	page 68
8-Essai de régénération de l'adsorbant.....	page 69
9-Sorption simultanée du cuivre et du cobalt	page 70
III- Sorption sur mouture de coquille d'amande en mode colonne	page 70
1- Influence du débit	page 70
2- Influence de la concentration initiale.....	page 71
3- Influence de la granulométrie.....	page 73
4- Effet de la quantité de mouture sur le rendement de sorption.....	page 74
IV - Sorption sur les poudre d'apatites.....	page 75
1-Sorption en mode batch.....	page 76
2-Sorption sur colonne.....	page 78
IV-Interprétation des mécanismes de sorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les matériaux étudiés	page 80
V- Essai de décontamination d'un effluent industriel.....	page 87
1-Echantillonnage.....	page 87
2-Essais de décontamination de deux effluents.....	page 88
Conclusion.....	page 90
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	page 91
ANNEXES	
Annexe I. Dosage des polyphénols totaux.....	page 93
Annexe II. Dosage des cations métalliques	page 94
Annexe III. Principes des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées.....	page 97
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
RESUME	

Introduction

L'eau possède un ensemble particulier de propriétés physico-chimiques. Ces dernières expliquent pourquoi l'histoire de l'eau est liée à celle du développement industriel, agricole,...etc. Lorsque l'eau est mise en contact avec des matières minérales ou organiques, elle les dissout partiellement ou totalement. L'homme a de tout temps manipulé les métaux pour la joaillerie, la monnaie, la peinture, les ustensiles de cuisine,...etc. De cette manipulation résulte la pollution de l'eau, du sol et de l'air.

Plusieurs types de procédés peuvent être utilisés pour l'élimination et/ou la récupération des métaux présents dans les effluents : la précipitation et coprecipitation, l'adsorption et la biosorption, l'électrodéposition et électrocoagulation, la cémentation, la séparation par membranes, l'extraction par solvant, l'échange d'ions. Les procédés conventionnels utilisés pour atteindre les concentrations en métaux lourds imposées pour les rejets liquides ont montré leurs limites et sont souvent fort coûteux. L'utilisation d'adsorbants organiques et inorganiques peu coûteux pour éliminer les métaux lourds des eaux naturelles et des effluents industriels contaminés a montré ses preuves comme alternative aux méthodes physicochimiques traditionnelles. L'enjeu est donc de rechercher de nouveaux procédés de manière à minimiser ces deux inconvénients.

Les standards et normes imposés aux industries dont les rejets contiennent des métaux lourds sont de plus en plus exigeants. Ce resserrement des limites est attribuable à la progression continue de la production industrielle et au développement des connaissances sur la toxicité des métaux lourds, qui intègrent la chaîne alimentaire humaine par accumulation dans les plantes et les animaux, ce qui est essentiellement due à leur non biodégradabilité.

Il existe des matériaux en quantités importantes peu ou mal valorisés et qui sont capables d'adsorber des métaux lourds dissouts dans les effluents. L'objectif de ce présent travail est de valoriser comme dépolluants une biomasse morte (coquilles d'amandes ou endocarpe), des os de canard ainsi qu'une hydroxyapatite synthétisée au laboratoire.

Nous étudierons l'effet de plusieurs paramètres opératoires (pH, granulométrie, temps de contact, mode de contact colonne ou batch...) sur la réduction de la quantité d'ions Cu^{2+} et Co^{2+} en solutions aqueuses par ces matériaux. Les propriétés d'adsorption sont liées à la morphologie et à la composition des surfaces des adsorbants qui contiennent des sites de fixation de cations métalliques. Différentes techniques d'analyse seront utilisées pour caractériser ces matériaux avant et après fixation de ces cations métalliques (DRX, MEB, IRTF,...).

Notre choix s'est porté sur les métaux cuivre et cobalt parce qu'ils présentent une toxicité moindre comparativement au Cr^{VI}, mercure,...etc, sont relativement plus faciles à doser en solution aqueuse et aussi parce qu'ils sont très largement utilisés dans l'industrie.

Synthèse bibliographique

Chapitre I
Généralités sur la pollution

1 – la pollution

La pollution est la contamination de l'air, de l'eau ou du sol par des substances qui altèrent le fonctionnement naturel des écosystèmes, ainsi que la qualité de vie et la santé humaine. La pollution par les métaux lourds est un des plus sérieux problèmes environnementaux [1].

On peut distinguer trois principales causes de cette contamination à savoir: la production de l'énergie (combustibles fossiles et nucléaire), les activités de l'industrie chimique (évolution de la production et dispersion de produits toxiques) et les activités agricoles (les engrais et les pesticides) [2]. Pour chacune de ces causes fondamentales de pollution existent des sources situées en amont, au niveau de la fabrication et en aval. C'est pour cela que l'on parle de : pollution par les matières organiques, pollution microbiologique, pollution par les pesticides, pollution par les nitrates ou phosphates, pollution métallique, pollution radioactive, pollution thermique, pollution acide,...etc [2].

Les substances polluantes rejetées dans la nature sont souvent entraînées loin du point de leur rejet. Elles sont dispersées de façon progressive dans l'ensemble de l'écosphère grâce à la circulation hydrologique et atmosphérique. Toute substance minérale ou organique, sous quelque état physique qu'elle soit (liquide, solide ou gazeuse) peut passer dans l'air. Une fois dans l'air, les polluants atmosphériques ne stagnent pas du fait des précipitations et des mécanismes du dépôt sec qui tendent à les ramener à la surface du sol et/ou dans l'hydrosphère.

Les contaminants circulent ensuite à la surface des continents, cheminant dans les sols et contaminant les eaux superficielles et les nappes phréatiques. Les phénomènes d'érosion et de lessivage entraînent les polluants des sols vers l'hydrosphère. La circulation hydrologique assure ensuite le transfert des polluants vers l'océan où ils sont entraînés par des courants marins [2]. Enfin, la contamination des divers écosystèmes continentaux ou marins par des agents polluants va se traduire par la contamination des êtres vivants : on considère que c'est la phase ultime de la circulation d'un polluant dans la biosphère [2].

2 - Métaux lourds

Les définitions attribuées aux métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte où l'on se trouve et de l'objectif de l'étude à réaliser. Les métaux lourds sont des éléments naturels ayant de fortes masses volumiques : supérieures à $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Cr, Ni, Cu, Co, Cd, Pb, Hg, Ag, ...). Ils ont des numéros atomiques supérieurs à 11. Ce sont des métaux souvent toxiques pour les systèmes biologiques. Lorsque ces métaux sont présents en faible quantité dans les organismes vivants ou dans les solutions aqueuses, on parle "d'éléments en traces

métalliques (EMT) ou par extension éléments traces (ET) "[2,3]. Les éléments zinc et arsenic sont également considérés comme métaux lourds bien, que leurs densités soient inférieures à $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

3- Contamination de l'eau par les métaux lourds

Il est difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement car ils peuvent subir une multitude de transformations (oxydation, réduction, complexation,...) qui dépendent fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers les nappes phréatiques est fonction de nombreux paramètres [4]:

- La forme chimique initiale du métal
- La perméabilité et la porosité du sol
- Le pH
- L'activité biologique : certains micro-organismes peuvent ingérer des métaux alors que d'autres les solubilisent par acidogène (ils transforment les acides amines, les sucres et les graisses en acides organiques)
- Le potentiel redox du sol
- La composition minéralogique du sol
- La teneur en matières organiques du sol : complexation des métaux par les substances humiques résultant de la décomposition de la matière végétale en acide humique et acide fulvique.

Les principales sources de contamination de l'eau sont [2,4] : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, la navigation,...etc. A titre indicatif, nous relevons sur le tableau I-1, la valeur du produit de solubilité et les valeurs calculées de pH de début de précipitation (en milieu aqueux et à 25°C) de quelques hydroxydes métalliques.

Tableau I-1 : pH du début de précipitation des hydroxydes métalliques pour une concentration totale C (A : 10^{-2} M ; B : 10^{-4} M) [5].

Cation	Hydroxyde	pKs	pH _A	pH _B
Al ³⁺	Al(OH) ₃	33,52	3,48	4,15
Cd ²⁺	Cd(OH) ₂	14,34	7,83	8,83
Ca ²⁺	Ca(OH) ₂	5,18	12,41	13,41
Co ²⁺	Co(OH) ₂	14,88	7,56	8,56
Cu ²⁺	Cu(OH) ₂	19,34	5,34	6,34
Fe ³⁺	Fe(OH) ₃	38,69	1,76	2,43
Fe ²⁺	Fe(OH) ₂	14,38	7,81	8,81
Ni ²⁺	Ni(OH) ₂	15,22	7,39	8,39
Zn ²⁺	Zn(OH) ₂	15,52	7,24	8,27
Cr ³⁺	Cr(OH) ₃	30,17	4,60	5,27

4- Toxicité des métaux lourds

La cellule est l'unité biologique fondamentale or les métaux lourds peuvent entrainer sa dégénérescence ; certains d'entre eux sont cancérigènes (Hg, Pb, Cr,...) [1-3]. Chez l'homme, les métaux lourds peuvent provoquer des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale [1-3]. Les métaux lourds catalysent les réactions d'oxydation et entraînent ainsi la production de radicaux libres [6]. Ils refoulent les minéraux (exemple le magnésium) et les éléments à l'état de traces des sites de fixation enzymatiques, ce qui provoque un blocage du métabolisme

[1-3]. Une exposition chronique aux métaux lourds peut modifier les structures des protéines et, par voie de conséquence, aussi les anticorps de notre système immunitaire [6]. Les structures des lipides présents au sein de chaque cellule peuvent subir une altération, ce qui a pour effet de perturber le flux d'entrée et de sortie des éléments nutritifs [1-3].

Les métaux lourds peuvent se trouver dans une étape végétale de notre chaîne alimentaire. Toutefois, un simple passage dans notre chaîne alimentaire aurait un impact limité sans l'existence d'un phénomène particulier pour les métaux lourds qui est la bioaccumulation ou la concentration d'un polluant dans un organisme vivant [7,8]. C'est la présence de la bioaccumulation qui explique comment l'homme peut être exposé à de quantités dangereuses de métaux lourds via son alimentation [7,8].

De manière intuitive, on comprend que l'homme peut absorber les métaux lourds par différentes voies et devenir lui-même un réservoir de métaux lourds avec des conséquences néfastes sur sa santé. Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau (diffusion par gradient de concentration) ou par inhalation (dissolution dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires).

5- Le cuivre

5-1- Généralités

Le cuivre est un métal très employé dans les domaines suivants :

- la production d'une grande variété d'alliages ayant des applications multiples comme le laiton (mélange de cuivre et de zinc), le bronze (mélange de cuivre et d'étain) ainsi que divers alliages avec l'argent, le cadmium, le béryllium, le nickel...etc.
- l'industrie électrique
- dans l'industrie du bâtiment: lignes de gaz, d'eau,...etc.
- les colorants tels que le vert émeraude, dans les émaux céramiques, et comme sel dans la lithographie (art de tracer des caractères et des desseins sur une pierre calcaire).
- la fabrication des pesticides (graines et vignes) sous forme de sels, comme la bouillie bordelaise basée sur le sulfate de cuivre
- le sulfate de cuivre est également employé dans le blanchiment et l'industrie du cuir etc.

La détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre [1-3]. Les êtres humains sont exposés au cuivre de plusieurs façons, dont l'eau potable, la nourriture, la terre et les poussières. Les aliments représentent toutefois entre 75 et 99 p. 100 du cuivre que nous absorbons [1-3]. Nous sommes tous les jours en contact avec des objets qui renferment du cuivre (pièces de monnaie, ustensiles de cuisine, etc.) [1-3].

Le cuivre est naturellement présent dans la plupart des sols, ainsi que dans les fruits et les légumes. Le cuivre est un oligoélément ; les êtres humains et les animaux ont besoin d'une certaine quantité de cuivre dans leur régime alimentaire. Les pluies acides augmentent la solubilité des minerais de cuivre [4,6]. Des teneurs anormalement élevées de cuivre en solution aqueuse dans l'eau potable à faible pH s'expliquent généralement par la corrosion des tuyauteries [5,6]. Elles ont pour effet de donner à l'eau une coloration verdâtre. En présence d'air humide, le cuivre se recouvre d'une patine verdâtre dite "vert-de-gris", laquelle a pour effet de protéger le métal de tout processus chimique ultérieur (corrosion). L'augmentation du pH entraîne un processus de complexation [8]. La solubilité du cuivre dans le sol est à son

niveau le plus bas à un pH de 5 à 6 [9]. Le cuivre s'accumule fortement dans les couches de minéraux argileux. La teneur du sol en cuivre diminue avec la profondeur du sol [9]. Les réactions d'échange et la teneur du sol en azote sont des facteurs ayant une influence importante sur le transport passif du cuivre immobile. Les sels cuivriques (divalents) constituent les dérivés du cuivre possédant la plus grande stabilité en solution aqueuse [4, 6,9]. Dans le tableau I-2, nous rappelons quelques propriétés physico-chimiques du cuivre.

Tableau I-2 : Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre [5].

Numéro atomique	29
Nombre d'oxydation	+1 et +2
Masse molaire atomique	63,546 g.mol⁻¹
Masse volumique	8.9 g/ml à 25 °C
Point d'ébullition	2580 °C
Point de fusion	1083 °C
Solubilité	Soluble dans les acides oxydants
Potentiels redox	Cu²⁺ / Cu_s : -0,34 V Cu⁺ / Cu_s : 0,52 V
Rayon ionique	Cu²⁺ : 73 pm. Cu⁺ : 77pm
Electronégativité (Pauli)	1,90

5-2- Toxicité du cuivre

Le cuivre pose des problèmes très particuliers, en conséquence de sa large utilisation dans l'industrie et dans l'agriculture [8,9]. Chez les plantes, il joue un rôle particulièrement important dans la production de graines, la résistance aux maladies et la régulation de l'eau [8,9]. Contrairement à d'autres métaux, comme le cadmium, le plomb et le mercure, le cuivre n'est pas facilement accumulé par les organismes, et sa toxicité pour l'homme et pour les autres mammifères est relativement réduite [7]. Les mammifères et l'homme absorbent 30% du cuivre contenu dans les aliments par voie gastrique. Sur cette quantité, 5% environ sont réellement absorbés, le reste étant éliminé par la vésicule biliaire [7]. L'accumulation du cuivre se produit dans le foie, dans le cerveau et dans les reins. La toxicité est liée à la fixation d'ions Cu libres sur certaines protéines et à la perturbation consécutive de leurs fonctions physiologiques [7]. Le cuivre est un oligoélément essentiel, impliqué dans de nombreux processus métaboliques mais il est toxique à fortes doses.

L'homéostasie (tendance des organismes vivants à stabiliser leurs diverses constantes physiologiques afin de maintenir un état d'équilibre ou stationnaire compatible avec les

caractéristiques de la vie en dépit des modifications et perturbations de l'environnement) de cet élément doit donc être finement régulée. Un déséquilibre du métabolisme du cuivre est à l'origine de maladies génétiques graves ; elles impliquent les protéines de transport du cuivre chez l'être humain, le cuivre favorise la production d'hémoglobine [7].

Des taux de cuivre trop importants dans l'eau potable représentent un risque particulier pour les enfants en bas âge, et peuvent même être mortels (cirrhose du foie). Les plantes sont, généralement, plus sensibles à la toxicité du cuivre, par rapport aux animaux, et elles présentent des perturbations du métabolisme et inhibition du développement à partir de niveaux de cuivre dans les tissus supérieurs aux normes. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle des composés à base de cuivre sont largement utilisés comme agent de préservation du bois et comme fongicides pour lutter contre les champignons parasites et autres micro-organismes [5]. La faible mobilité du cuivre, dans le sol et dans les sédiments, est due aux fortes liaisons qu'il établit avec les colloïdes organiques et inorganiques du sol [8]. Cette faible mobilité constitue, dans une certaine mesure, une barrière contre la toxicité du cuivre, au moins pour les plantes terrestres [8]. Dans le milieu aquatique les plantes sont directement exposées aux effets nuisibles du cuivre, en général les algues et les plantes aquatiques sont très sensibles à ce métal. La raison est que le cuivre se dépose dans l'eau salée, ce qui explique que sa teneur y soit plus faible que dans l'eau douce [9]. Dans un même écosystème, les plantes aquatiques absorbent trois fois plus de cuivre que les plantes terrestres [6,9].

L'excès de cuivre inhibe un grand nombre d'enzymes et intervient dans plusieurs aspects de la biochimie végétale, notamment avec la photosynthèse, la synthèse de pigments et l'intégrité des membranes biologiques [7]. Le plus important de ces effets est le blocage du transport photosynthétique d'électrons, conduisant à la production de radicaux qui constituent le premier pas d'une chaîne de réactions peroxydatives des lipides des membranes [9].

Le cuivre a plusieurs effets sur la physiologie végétale ; il interfère dans le métabolisme des acides gras et des protéines, dans l'inhibition de la respiration et des réactions de fixation d'azote [9]. La considérable toxicité du cuivre a conduit les plantes à révolutionner leurs stratégies de défense en produisant des substances qui complexent le cuivre en excès [9]. Deux groupes de complexants ont été identifiés: les substances de la famille des métallothioneines et les phytochelatines. Ces dernières sont produites par plusieurs espèces de plantes comme réponse à l'excès de métaux dans l'environnement [9].

6- Le cobalt

6-1- Généralités

Le cobalt est un métal gris-bleu brillant, dur et ductile. Sa surface ne réagit pas au contact de l'air. Il peut réagir avec des acides dilués. Il possède de remarquables propriétés magnétiques (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$). Il est largement répandu dans la nature seulement on le trouve toujours associé à d'autres métaux. La teneur moyenne des sols en cobalt est d'environ 8 mg/kg et la solubilité est fonction du pH. On trouve du cobalt dans les minerais de cobaltite ($CoAsS$) et linnéite (Co_3S_4). Il est un sous-produit du raffinage du nickel, du cuivre et du fer. Le cobalt est utilisé dans [10,11]:

- la fabrication de nombreux alliages (aéronautique, électronique, aimants, prothèse...)
- les pigments dans l'industrie du verre et des céramiques
- l'émaillage du fer et de l'acier
- la galvanoplastie
- les siccatifs (aide au séchage et à la polymérisation) et pigments dans l'industrie des peintures et vernis
- les catalyseurs
- les fertilisants (additifs alimentaires pour animaux).

A la température ordinaire, il cristallise dans le système hexagonal, alors qu'au dessus de 425 °C, il cristallise dans le système cubique à faces centrées [11]. Les valences fondamentales du cobalt sont 2 et 3. Les sels simples de cobalt ne sont vraiment stables que lorsque ce métal a la valence 2 (sels cobalteux). Le cobalt est produit très stable, pratiquement inoxydable [10]. Il s'oxyde néanmoins en présence d'air sec ou humide à des températures supérieures à 300°C [10]. Le cobalt est fortement corrodé par l'acide fluorhydrique concentré ou dilué ainsi que par l'acide orthophosphorique dilué. De nombreux métaux (Fe, Ni, Cr, Cu, ...) donnent des alliages avec le cobalt. Dans le tableau I-3, nous rappelons quelques propriétés physico-chimiques du cobalt.

Tableau I-3 : Quelques propriétés physico-chimiques du cobalt [5].

Numéro atomique	27
Nombre d'oxydation	+3 et +2
Masse molaire atomique	58.933 g.mol⁻¹
Masse volumique	8.85g/ml à 25 °C
Point d'ébullition	2800 °C
Point de fusion	1495 °C
Solubilité	Soluble dans les acides dilués
Potentiels redox	Co³⁺/Co²⁺ : 1.81 V Co²⁺/Co_s : - 0.277 V
Rayon ionique	Co²⁺ :75 pm.Co³⁺ : 61 pm
Electronégativité	1,88

6-2-Toxicité du cobalt

Le cobalt ainsi que les composés du cobalt ont été classé dans le groupe 2B c'est-à-dire parmi les composés éventuellement cancérigènes pour l'homme [12]. L'ion Co²⁺ interfère avec les protéines et la synthèse des acides nucléiques ; en effet, il se fixe à l'histidine des protéines et forme un complexe avec l'adénine des acides nucléiques [13]. Le cation Co²⁺ se substitue à Mg²⁺ comme activateur de l'ADN polymérase et diminue la fidélité de synthèse de l'ADN [13]. Plusieurs publications rapportent des cas cliniques démontrant le rôle du cobalt grâce à des expositions réalistes entraînant des réactions asthmatiques [15]. L'isotope radioactif du cobalt possède une demi-vie de 10 jours. La contamination de l'eau potable par le cobalt est peu importante [12].

Le cobalt est fixé avant tout sur les oxydes de manganèse et de fer. Par conséquent, seule une petite partie est disponible pour les plantes, et donc mobile [8]. Un excédent de cobalt dans les végétaux entraîne des déficits en fer et en cuivre par effet de substitution : Chloroses foliaires accrues, puis apparition de nécroses conduisant au dépérissement des feuilles [12]. De même, l'atmosphère ne contient normalement que des traces de cobalt. L'homme absorbe environ 140 à 580 µg de cobalt par jour, dont 20 à 95% sont résorbés [12]. Toutefois, la plus grande partie du cobalt absorbé n'est pas disponible sous forme de vitamine B₁₂ essentielle à l'organisme, mais sous forme de cobalt inorganique fixé sur des éléments constituant l'alimentation. L'absorption du cobalt inorganique est liée à celle du fer [12]. A très forte concentration, le cobalt stable et ses composés provoquent des intoxications graves (reins, systèmes nerveux, cardio-vasculaire et gastro-intestinal) [12]. La présence de

fines particules de cobalt dans l'atmosphère peut entraîner, par inhalation, des risques de fibrose pulmonaire [1,12]. L'absorption de doses excessives de cobalt freine l'activité de la glande thyroïde et peut engendrer la formation de goitres. Le cobalt augmente le nombre d'érythrocytes dans le sang (polycythémie), dilate temporairement les vaisseaux sanguins et entrave la coagulation du sang [13,14]. En outre, on observe souvent des troubles au niveau du système nerveux. Des lésions cardiaques et une fibrose pulmonaire chronique peuvent survenir [12].

Chapitre II

Techniques de dépollution

Introduction

Le chapitre précédent a été consacré pour clarifier certains concepts comme la pollution ou la toxicité en relation directe avec les éléments cuivre et cobalt. L'installation de stations de traitement d'effluents au sein des sites industriels a pour effet de limiter la pollution des cours d'eau et/ou des nappes phréatiques [4]. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques [4]. Les quantités d'eaux usées produites annuellement sont énormes alors que nos ressources naturelles en eau ne sont pas inépuisables et nos capacités de traitement de ces rejets liquides sont très insuffisantes. Les eaux de mers contiennent environ 40 g/L de matières dissoutes alors que les rejets industriels en contiennent moins de 1 g/L. En conséquence il est donc plus facile de concentrer les efforts de recherche pour traiter ces effluents vu qu'ils sont moins chargés en pollution. L'eau transporte les composés de métaux lourds sous leurs formes anioniques ou cationiques et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes [14].

Plusieurs techniques de dépollution des rejets liquides ont été mises au point (électrodéposition, électrocoagulation, séparation par membranes,...) [4]. Les caractéristiques des eaux usées industrielles peuvent varier selon leur origine. L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension, et de leurs teneurs en substances organiques et inorganiques [15]. La problématique posée concerne le choix du procédé de dépollution et de son coût énergétique et financier. Le choix judicieux d'une technique donnée nécessite la connaissance la plus exacte possible de la composition chimique du rejet liquide [15].

Dans ce présent chapitre, une revue des techniques de dépollution des effluents sera abordée et sera suivie d'une synthèse bibliographique se rapportant à la réduction de la pollution métallique des solutions aqueuses par sorption sur des matériaux naturels ou synthétiques que ce soit les apatites ou les biomasses.

I- Eaux et effluents industriels

Naturellement, on distingue plusieurs sortes d'eaux qu'on peut classer comme suit [4, 15,16]:

- Eaux naturelles souterraines ou de surface dont la composition dépend de la nature géologique du site de stockage.
- Eaux de consommation ou potables dont la composition doit être conforme à la réglementation en vigueur dans chaque pays.
- Eaux urbaines qui sont les eaux résiduaires ou eaux usées et les eaux pluviales.
- Eaux à usage industriel dont la qualité dépend de son utilisation ; par exemple, l'eau déminéralisée est employée dans les chaudières ou en galvanoplastie.
- Effluents industriels qui présentent des caractéristiques spécifiques au type d'industrie. Ce sont ceux qui peuvent avoir un taux élevé en métaux lourds en plus de la pollution organique. Par exemple, dans les industries de traitement de surface, la pollution métallique résulte du procédé utilisé qui comprend une préparation préalable des surfaces métalliques (dégraissage et décapage) et une déposition par voie électrochimique ou chimique. Les effluents industriels peuvent contenir des polluants toxiques comme CN^- , Cr^{VI} , F^- , ..., des polluants provoquant une modification du pH, des polluants dont la présence augmente la teneur des matières en suspension (hydroxydes, phosphates, carbonates) ou des polluants organiques. Le traitement des effluents engendre des "boues" constituées d'éléments polluants. La législation en matière de rejets, varie d'un pays à un autre mais évolue vers une sévérité croissante.

Tableau II-1 : Teneurs limites des éléments à caractère toxique dans les rejets industriels pour les principaux pays industrialisés [16] et en Algérie [17]

Élément de pollution	Concentration maximale en mg/L						
	France	Allemagne	Angleterre	Suisse	USA	Japon	Algérie
Aluminium	5,0	-	-	10	-	-	5,0
Cadmium	0,2	3,0	0,2 à 2,0	0,2	1,2	0,1	0,2
Chrome VI	0,1	0,5	-	0,1	-	0,5	0,1
Chrome III	3,0	-	-	2,0	-	-	3,0
Cuivre	2,0	1,0	0,5 à 5,0	0,1	4,5	3,0	3,0
Fer	5,0	2,0	5,0	1,0	-	-	5,0
Nickel	5,0	3,0	0,5 à 2,0	1,0	0,6	1,0	1,0
Plomb	1,0	-	0,5 à 2,0	1,0	0,6	1,0	1,0
Zinc	-	-	-	2,0	4,2	5,0	5,0

II - Traitement des effluents industriels

Dans le souci de se conformer aux législations en vigueur, les industries doivent procéder au traitement de leurs effluents avant de les rejeter dans la nature. Le traitement dépend d'un certain nombre de paramètres liés à la nature, la charge et l'état physique du polluant. Les stations de traitement sont construites à chaque fois pour répondre à un besoin précis [4].

1 - Traitement primaire

Le traitement préliminaire consiste en les opérations suivantes : dégrillage, dessablage, dégraissage et déshuilage. Ces opérations visent surtout à protéger la station de traitement elle-même (différents mécanismes et canalisations) tout en effectuant une séparation des différentes phases de l'effluent [4].

2 - Traitement physico-chimique

Les traitements physico-chimiques sont Basés sur le contrôle des paramètres tels que le pH, la température, la concentration d'un ou plusieurs constituants, la densité, la solubilité, ...etc. Parmi ces traitements on distingue [4] :

- La précipitation des métaux ou des sels indésirables
- L'élimination des huiles en émulsion
- La clarification qui consiste à séparer les matières solides de la phase liquide .Au cours de cette étape, un flocculant est ajouté pour améliorer la décantation.
- La neutralisation
- L'oxydation ou la réduction
- L'électrolyse utilisée pour dépolluer les bains usés de traitement de surface, les boues, les éluas, les réactifs chimiques, ...etc. Cette technique vise surtout à récupérer les éléments métalliques par électrodéposition.
- L'électrodialyse qui consiste à transporter un sel d'une solution diluée vers une autre pour le concentrer et ce par application d'un courant électrique au système. Un exemple type est le dessalement d'eau de mer. Cette technique trouve son application dans le traitement de l'eau (dessalement, potabilisation, production d'eau dé ionisée), dans la gestion des effluents industriels (industrie hydro métallurgique, papeterie,..) et dans l'agroalimentaire (désacidification de jus de fruits).

- Le transport membranaire : la membrane agit comme une barrière physique entre le perméat (partie de l'effluent qui traverse la membrane) et le rétentat (partie de l'effluent retenu par la membrane) .Cette technique a été longtemps utilisée comme outil de concentration dans les procédés industriels, mais maintenant elle est exploitée en tant qu'outil de dépollution et de réduction du volume des déchets liquides.

3 - Traitement biologique

Ce traitement est utilisé lorsque l'effluent contient des substances biodégradables. Il est plus intéressant car il engendre moins de pollution. On distingue :

- La fermentation basée sur l'utilisation de la biomasse libre. Elle se produit dans un fermenteur ou bioréacteur.
- L'adsorption sur biomasse fixée sur un support ou colonne de support.

4 - Traitement tertiaire

Ce traitement peut se faire par adsorption sur charbon actif, par ultrafiltration ou par oxydations diverses. Il vise à réduire les matières en suspension, la demande chimique en oxygène résiduelle ou la pollution organique [4,16].

III – La sorption

1 - Définitions

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide (adsorbat) se fixent sur la surface solide d'un adsorbant [18]. Ce phénomène est parfois répertorié sous le terme de **sorption**, qui est un terme générique.

On distingue deux types d'adsorption : l'une physique (physisorption) et l'autre chimique (chimisorption).

L'adsorption physique est, d'un point de vue thermodynamique, un processus spontané qui entraîne le passage du système (adsorbat+adsorbant) d'un état initial vers un état plus stable : la variation d'enthalpie libre du système est négative. Lors de la physisorption, l'adsorbat se structure à la surface du solide et l'adsorbant n'est pas fondamentalement modifié par l'adsorption. Les énergies mises en jeu lors de l'adsorption physique sont faibles [18].

Dans le cas de la chimisorption, il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible [18].

L'efficacité de l'adsorption dépend des propriétés physiques et chimiques de l'adsorbant telles que : la forme, la dimension, la surface spécifique, le volume poreux, la résistance thermique, l'affinité polaire, la teneur en composés solubles, les propriétés catalytiques,...etc [18].

Lorsque l'adsorbant est saturé, il devient inefficace et doit être régénéré. Après une opération de désorption qui peut se faire par élévation de température ou de pression ou par élution. Dans ce dernier cas, il convient de choisir une solution qui dissoudra le produit adsorbé tout en sauvegardant les propriétés de l'adsorbant.

L'adsorption offre à l'industrie une variété de possibilités de solutions pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants : séchage, traitement des huiles, traitement des gaz, décoloration, traitement des eaux,...etc [15].

2 - Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'absorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis en 1940 à Brunnauer, Emmett et Teller [18] de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la figure II-1.

- **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 25 angström [18]. Etant donné que les diamètres sont de même ordre de grandeur que les dimensions d'une entité d'adsorbât, les pores se remplissent préférentiellement même aux faibles pressions. La théorie repose sur les postulats suivants :

- Les entités d'adsorbât sont liées à la surface sur des sites spécifiques et localisés.
- Chaque site peut recevoir une seule entité.
- L'énergie d'adsorption d'une entité est la même pour tous les sites et est indépendante de l'occupation ou non des sites voisins.

Les autres types d'isothermes impliquent la formation de multicouches d'adsorbât. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique mais les couches suivantes sont adsorbées physiquement [18].

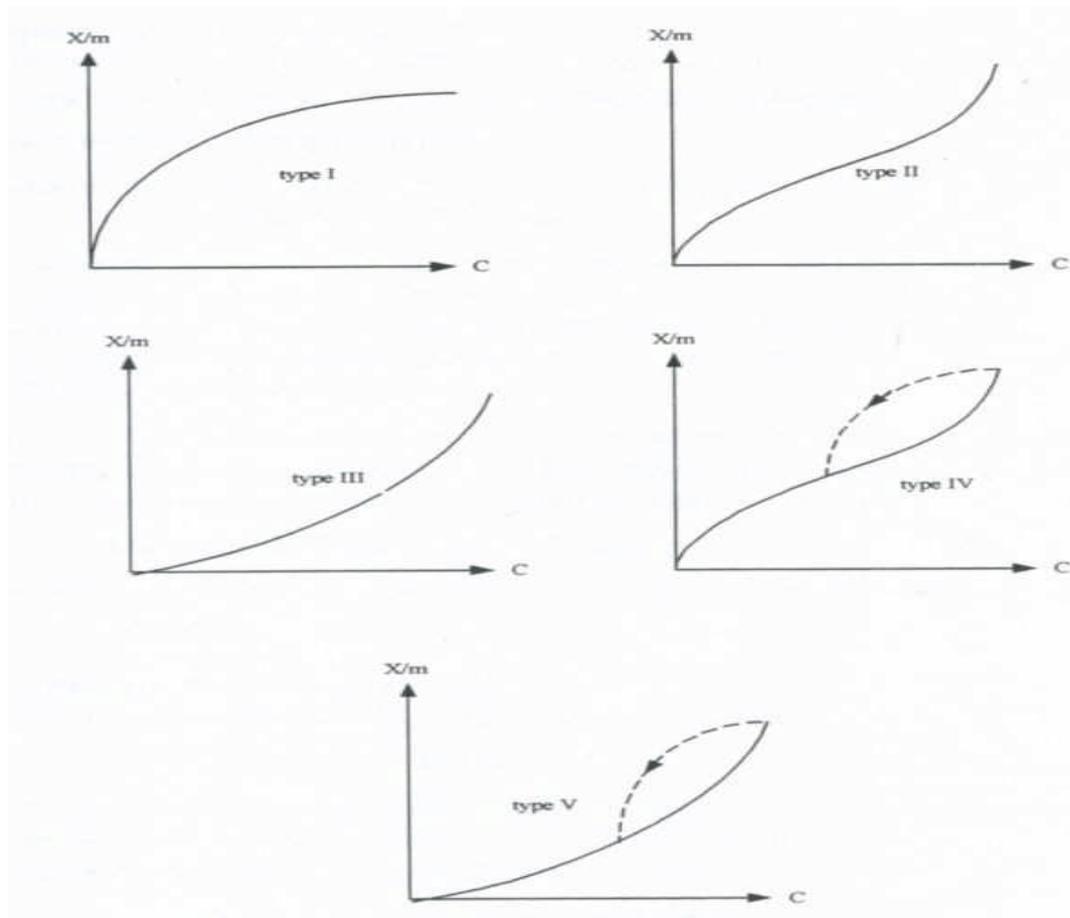


Figure II-1 : Les cinq types d'isothermes d'adsorption [18]

- **Isotherme de type II**

Ce type d'isotherme est très fréquent. Elle est obtenue dans le cas des solides non poreux ou à macropores de diamètres supérieurs à 500 angström. Elle repose sur l'hypothèse que les multicouches n'apparaissent que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés [18].

- **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 [18].

- **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 Å. On suppose qu'il y a formation de multicouches à l'intérieur des pores et donc un remplissage préférentiel de ces derniers [18].

- **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 [18].

3 - Modélisation mathématique des isothermes

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés reliant à l'équilibre la masse d'adsorbât fixée à la concentration sous laquelle elle a lieu pour une température constante.

3 – 1 - Adsorption en monocouche

Ce type d'isothermes est généralement décrit par les modèles de Langmuir et Freundlich.

- **Isotherme de Langmuir**

L'équation empirique est donnée par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$\frac{x}{m}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

Q_m : Capacité d'adsorption maximale (mg/g)

C_e : Concentration de soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)

b : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbât ; elle indique également l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité maximale (Q_m) et

la constante de Langmuir $K_d = \frac{1}{b}$ (K_d indique la constante de dissociation de l'adsorbât). Cette

linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{Q_m b C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (2)$$

Par le tracé de $\frac{C_e}{x/m}$ en fonction de C_e , on obtient une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à

l'origine $\frac{1}{Q_m b}$.

- **Isotherme de Freundlich**

L'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = KC_e^{1/n} \quad (3)$$

K et n sont des constantes qu'il convient de déterminer pour une température donnée. Elles dépendent de la nature de l'adsorbât et de l'adsorbant. La linéarisation de l'équation de Freundlich aboutit à la relation :

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Cette équation donne une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\log K$.

En général, n est compris entre 0,8 et 2 et est proportionnel à la force d'adsorption.

3 – 2 - Adsorption en multicouches

Le modèle le plus utilisé est celui de B.E.T exprimé par l'équation suivante :

$$x = \frac{Q_m A C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (A - 1) \frac{C_e}{C_s} \right]} \quad (5)$$

x : Quantité de soluté adsorbée (mg)

C_e : Concentration de soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

C_s : Concentration de soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbât (mg/L).

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_m : Quantité maximale de soluté adsorbé (mg).

IV- Sorption sur des biomasses

La biomasse est l'ensemble de la matière organique d'origine végétale ou animale. Dans ce présent travail, nous aborderons les deux. La première biomasse est un sous produit végétal et la seconde est un sous produit animal. La biomasse végétale est composée de trois polymères naturels: cellulose, lignine et hémicelluloses, dans des proportions variables dépendant de l'espèce et de variations biologiques telles que les différences génétiques et les conditions de croissance. La cellulose et les hémicelluloses sont des polymères d'hydrates de carbone formés à partir de molécules de monosaccharides ou oses (sucres simples), et la lignine est un polymère de phénylpropanes. La lignine agit comme un ciment entre les fibres du bois et comme élément rigidifiant à l'intérieur des fibres. Les biomasses sont produites en quantité très importantes mais sont souvent pas ou mal utilisées. Nous présentons dans le tableau II-2 la production mondiale d'amande en 2007 ; nous constatons d'après ces données

que la production de l'Algérie n'est pas négligeable. L'utilisation de sous produits tels que les coquilles d'amande est justement l'objet de notre travail.

Tableau II-2: production mondiale d'amande en 2007 [54]

Pays	production (10 ³ t.)	(%)
USA	716	42
Espagne	120	12
Syrie	118	7
Italie	109	7
Iran	71	6
Maroc	57	4
Grèce	47	3
Algérie	45	3
Turquie	45	3
Liban	28	2
Chine	25	1
Lybie	24	1
Pakistan	23	1
Portugal	14	1
Australie	12	1
Chili	10	1
Israël	9	1
France	7	0.4
Ouzbékistan	6	0.4
Tadjikistan	3	0.2
Jordanie	2	0.1

1 - Revue des travaux d'adsorption sur des biomasses

Plusieurs adsorbants végétaux et sous produits agricoles ont été rapportés dans la littérature. Parmi les adsorbants cités, il y a les déchets de riz [19], Les algues [20], le coton [21], les carottes noires [22], les sciures de bois [23], les écailles d'arachides [24], les résidus du maïs [25], les résidus de la betterave à sucre [26], ...etc. Nous illustrons dans le tableau II-3 quelques études effectuées sur quelques biomasses.

Tableau II-3 : Quelques études portant sur l'adsorption sur des biomasses

Références	Types de biomasses	adsorbat	Paramètres opératoires étudiés
Vimal et al (2007) [19]	Canne à sucre, riz	Cd, Ni, Zn	pH, concentration d'adsorbant, température
Alpana S et al. (2008) [20]	Algue verte	Cu ²⁺ , Pb	pH, température, cinétique, isothermes désorption (edta, HCl)
Duygu H et al (2006) [21]	coton	Cu ²⁺	pH, , cinétique, rapport solide/liquide, concentration, isothermes.
Fuat G. et al. (2008) [22]	Carottes noires	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ .	Rôle de groupements fonctionnels, mécanisme, cinétique, Isothermes
Bosinco S. et al (1997) [25]	Epis de maïs	Cr ⁶⁺	pH, cinétique, isothermes, mécanisme d'adsorption

2 - Paramètres opératoires influant le rendement d'adsorption sur des biomasses

- **Influence du temps de contact**

Beaucoup de travaux sur l'adsorption de cations métalliques sur des matériaux naturels (à base de la lignine), ont montré que des maximums d'adsorption sont atteints au bout d'un temps de contact assez court [19-26]. A titre d'exemple, Chatterjee et al [27] ont signalé que l'équilibre d'adsorption de nickel divalent sur des sciures de pins et de cèdres, en mode batch, est atteint pour des temps de contact de 30 mn. Autre exemple, lors de l'étude faite par Ajmal et al. [28] ,sur des sciures du manguier, les auteurs ont montré que le rendement maximal de fixation du cuivre sur les sciures est atteint au bout d'une heure.

- **Influence du pH**

Le pH est un paramètre important lors de la fixation de cations ou d'anions sur un matériau adsorbant ; seulement, il est difficile d'effectuer une comparaison de la performance des adsorbants proposés dans la littérature puisque les conditions de pH employées sont très variables. Exception faite pour le chrome hexavalent et du cuivre divalent, pour lesquels des études comparatives portant sur l'effet du pH sur la performance de divers adsorbants a été effectuée. Ajmal et al. [28] ont étudié l'adsorption du cuivre (concentration initiale de 170 mg. Cu²⁺ par litre) par des sciures du manguier (10 g.L⁻¹) dans des solutions ajustées à des pH variant de 1 à 6. Les résultats obtenus font état d'une augmentation du rendement d'adsorption avec la hausse du pH et ce de 0 % à pH1 ou pH2

vers 60 % à pH6. La baisse de l'efficacité d'adsorption avec l'acidité du milieu a été expliquée par la compétition croissante entre les ions H^+ et les cations métalliques lorsque les solutions sont très acides. Morita et al. [29] ont travaillé sur l'adsorption des ions Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des sciures de pins et ont montré que l'adsorption des ions Cd^{2+} , Ni^{2+} dépend du pH, que le pH influait faiblement sur l'adsorption de Zn^{2+} tandis que celle des ions Cu^{2+} et Hg^{2+} est indépendante du pH.

L'effet du pH s'avère donc un paramètre important puisqu'il influe sur la solubilité du cation métallique et donc sur les propriétés de l'adsorbant. Un pH élevé favorise la solubilisation des métaux formant des hydroxocomplexes et des complexes avec les carbonates, ce qui est le cas du plomb en particulier ; par contre, une phase acide solubilise les métaux formant des complexes avec les sulfates et les chlorures [4].

- **Influence de la température**

L'effet de la température sur l'adsorption du cuivre sur des algues d'eaux douces de type *pythophora oedogonia* a été étudié à différentes températures 15, 30, 45 et 60°C [20]. Les résultats montrent que le taux adsorbé augmente avec l'élévation de la température puis diminue brutalement au-delà de 60°C. Ce phénomène serait attribuable à la solubilisation, à cette température, de composés organiques à faibles poids moléculaires (ex : tanins) présents dans les adsorbants végétaux et qui sont impliqués dans l'adsorption de Cu^{2+} [26,29].

- **Influence de la quantité d'adsorbant**

Les rendements d'adsorption de cations métalliques en solution augmentent avec l'augmentation du rapport quantité d'adsorbant par unité de volume de solution [21]. Ce fait s'explique par l'augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles. La hausse du rapport solide/liquide a pour effet d'accroître les rendements d'adsorption mais réduit la quantité de métal adsorbée par unité de masse d'adsorbant utilisé. La sorption est généralement favorisée dans le cas de faibles concentrations parce qu'il n'y a pas de saturation de l'adsorbant [21].

- **Influence de la granulométrie des grains d'adsorbant**

Les travaux effectués ont permis de vérifier l'effet de la granulométrie des sciures de pins ($10g.L^{-1}$) sur la capacité de fixation de Cu^{2+} [29]. Ainsi, en faisant varier la taille des particules de 100 μm à 500 μm , le pourcentage d'adsorption chute de 81 % à 41% [29]. Cependant, des particules de fines tailles peuvent engendrer des problèmes de récupération

(séparation liquide / liquide) dans le cas où les sciures sont agitées ensemble avec l'effluent à traiter [29]. Des résultats obtenus pour l'adsorption des ions Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} sur des particules d'écorces d'eucalyptus de taille comprise entre 160 et 250 μm ont enregistré un rendement de fixation qui dépasse 98% [30].

Dans une étude comparative entre divers adsorbants naturels : écale d'arachides, écailles de cacao, tourbe de sphaigne, écorces de cèdre, écorces de pins gris pour la récupération du plomb sur des particules de taille inférieure à 1 mm, les pourcentages de fixation atteints étaient respectivement de 91.5 % ; 100 % ; 98.3 % ; 98.3 % et 99.3 % [31].

Généralement, les faibles granulométries engendrent de grandes surfaces spécifiques ce qui a pour effet d'augmenter la sorption.

- **Influence de la salinité**

L'effet de la salinité sur l'adsorption de Cu^{2+} (17 mg.L^{-1}) par les sciures de bois (12.5 g.L^{-1}) en présence de 5 à 240 g de NaCl par litre et à $\text{pH}=6$ a été étudié par Ajmal et al [28]. Les auteurs ont constaté une baisse du pourcentage d'adsorption de 81 à 10 % pour des concentrations croissantes en NaCl jusqu'à 10 g.L^{-1} puis le pourcentage remonte de nouveau de 10 à 85 % respectivement pour des concentrations en NaCl allant de 10 et 20 g/L [28]. Ceci s'explique par le fait qu'il y a compétition entre Cu^{2+} et Na^+ au début puis Na^+ agit comme un régénérateur in situ des sites actifs des sciures. Il y existe donc un effet certain de la salinité sur les propriétés de l'adsorbant et de sa capacité de sorption [28].

- **Influence des traitements chimiques**

Un traitement chimique suggéré consiste en la phosphorylation par traitement avec une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 et d'urée NH_2CONH_2 [30,32]. Un autre traitement suggéré préconise la fixation des sites actifs par du formaldéhyde suivie d'une oxydation par traitement au periodate de sodium NaIO_4 ou encore suivie d'une oxydation par une solution d'hypochlorite de sodium NaOCl ou chlorite de sodium NaClO_2 [30,32]. Un autre traitement suggère une carboxymethylation par une solution d'acide monochloroacétique en milieu basique après fixation par du formaldéhyde [30,32]. Le but de ces traitements est soit la fixation des sites actifs dans la structure de l'adsorbant ou soit leur modification par oxydation ou par greffage.

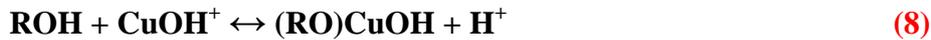
3 - Mécanismes d'adsorption sur les biomasses

Certains auteurs ont rapporté que l'adsorption des métaux sur de la lignine était suivie d'une baisse du pH (cas d'adsorption du plomb en milieu basique). Cette chute du pH pourrait être causée par un phénomène d'échange d'ions entre le cation métallique et les protons H^+ selon l'équation suivante :



R :site d'échange ionique des adsorbants.

D'autres cations peuvent également concourir à l'enlèvement des cations métalliques ; ainsi, ils peuvent s'échanger avec les cations comme Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ,... présents naturellement dans les adsorbants naturels. Dans le cas du cuivre, certains auteurs ont proposé l'un des mécanismes suivants [28] :



Ou



Ces auteurs suggèrent que les tanins peuvent servir de sites d'adsorption primaires pour les cations divalents. Guo X. et al. [33] ont effectué des travaux sur le mécanisme d'adsorption des cations divalents Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II) sur la lignine. Deux sites d'adsorption ont été identifiés dans la lignine : le site carboxylique (S_1OH) et le site phénolique (S_2OH). Les modèles susceptibles, d'après les auteurs, de rendre compte du mécanisme d'adsorption sont décrits par les équations suivantes [33]:



D'après les résultats obtenus pour la sorption des différents cations étudiés, les sites phénoliques présentent une meilleure affinité pour la fixation des cations divalents comparativement aux sites carboxyliques [33]. Après détermination des constantes d'acidité des groupes fonctionnels de la lignine à différentes forces ioniques ainsi que les paramètres des réactions de complexation de surface décrivant l'adsorption des ions métalliques de la lignine, les auteurs ont tracé les courbes de spéciation représentées sur la figure suivante.

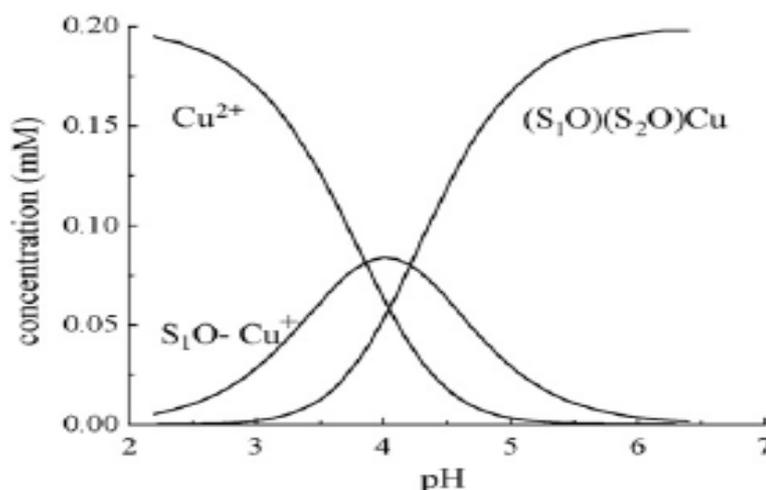


Figure II-2 : Calcul de la spéciation des ions métalliques Cu (II) en fonction du pH avec une concentration ionique initiale de 0.2mM (lignine : 2,5 g / L) [20]

D'après la figure II-2, on constate qu'à pH faible le cation Cu^{2+} existe sous forme libre. Lorsque le pH augmente, il y a formation du complexe monodentate $\text{S}_1\text{O}-\text{Cu}^{2+}$. Pour des valeurs plus grandes de pH, on observe une concurrence entre le complexe monodentate $\text{S}_1\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ et un autre bidentate $(\text{S}_1\text{O})(\text{S}_2\text{O})\text{Cu}$. La formation de ces deux complexes a un effet bénéfique sur la sorption. Au delà de pH 5, la sorption est essentiellement due à la formation du complexe bidentate $(\text{S}_1\text{O})(\text{S}_2\text{O})\text{Cu}$. En conclusion, le site carboxylique est plus actif avec toutefois un taux de sorption faible. L'augmentation du pH active les sites phénoliques. De plus, la formation du complexe monodentate crée une densité de charges positives à la surface de la lignine ; ceci a pour effet de favoriser la formation de complexes bidentates non chargés [33].

V - Sorption sur les apatites

Le terme apatite désigne un groupe de minéraux de formule général $\text{Me}_{10}(\text{XO})_4\text{Y}_2$ où Me est généralement un cation divalent (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...), XO_4 un anion trivalent (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} , ...) et Y un anion monovalent (OH^- , Cl^- , F^- , Br^- , ...) [34,35].

Le composé le plus répandu dans la nature est la fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et le composé le plus utilisé dans le domaine de la biologie est l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [35]. L'hydroxyapatite est le constituant minéral des tissus calcifiés (dents et os) [35].

1 - Revue des travaux antérieurs sur les apatites

En raison de leurs propriétés de bioactivité et de biocompatibilité, les apatites sont parmi les fixateurs inorganiques les plus utilisés pour dépolluer des eaux industrielles [35]. Elles ont une capacité élevée d'échange à la fois d'anions (fluorures,...) et de cations divalents. De plus, les apatites se trouvent abondamment à l'état naturel (massifs granitiques), constituants des principaux minéraux phosphatés (engrais) [35].

Les apatites synthétiques ont un large domaine d'application [34,35] :

- Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches)
- Complément osseux
- Revêtement d'implants dentaires et des prothèses dentaires
- Implants oculaires
- Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose
- Traitement des solides chargés en métaux lourds tels que les sols pollués d'anciens sites industriels ou les cendres volantes d'incinérateur d'ordures ménagères ou industrielles
- Catalyse en chimie (dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires, ainsi que dans l'industrie des sucres) [36]. Dans le domaine de la catalyse hétérogène, l'hydroxyapatite joue aussi un rôle important comme support catalytique en synthèse organique ou en catalyse asymétrique pour l'obtention de composés énantiomères purs [37]
- Élimination d'éléments toxiques ou radioactifs [38,39]
- Support en chromatographie liquide pour la séparation de diverses espèces.

Les apatites constituent donc une grande famille de composés inorganiques isomorphes [35]. Elles ont une forte capacité d'immobiliser des ions quand elles sont mises en contact de solutions aqueuses : les ions Ca^{2+} peuvent être substitués (totalement ou partiellement) par des cations tels que les ions de métaux toxiques, et les ions PO_4^{3-} peuvent être remplacés par des anions tels que AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} , ...etc. [35].

2 - Synthèse de l'hydroxyapatite

Les synthèses de l'hydroxyapatite (HA) s'opèrent soit par voie sèche, où les précurseurs sont mélangés à l'état solide, soit en milieu humide en utilisant des réactifs en solution [34,40].

La synthèse chimique par voie humide est la méthode la plus utilisée, malgré les quelques inconvénients qu'elle présente : principalement la difficulté de maintenir le pH au dessus de 9 pour éviter la formation d'HA déficiente en calcium qui se transforme facilement en phosphate tricalcique (TCP) lors du frittage [41].

La méthode de synthèse de l'HA par voie humide fait appel à la précipitation à partir de solutions aqueuses ou à l'hydrolyse d'un phosphate de calcium. Généralement, elle permet d'obtenir de fines particules (poudres) d'HA de grande surface spécifique. Cependant, les HA obtenues par ce processus de synthèse ne sont pas toujours stœchiométriques et ont une basse cristallinité dont le degré dépend d'ailleurs de plusieurs paramètres tels que le pH, la température et le temps de vieillissement des solutions ainsi que la nature et la concentration des réactifs mis en jeu [40,41].

En synthétisant de l'Hydroxyapatite par précipitation à 35°C à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ à pH 10-11, Changsheng Liu et al. [41] ont montré qu'au début de la réaction le rapport Ca/P est inférieur à 1,5, valeur atteinte en 10 min, et qu'un temps considérablement long était nécessaire pour obtenir le rapport stœchiométrique de 1,67 [40]. Dans la même étude les auteurs ont proposé la chronologie de la formation d'HA suivante :

- 1- Formation de phosphate octocalcique (OCP) très instable : $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 2- Transformation très rapide de l'OCP en phosphate de calcium amorphe (ACP) : $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- 3- Transformation progressive de l'ACP en hydroxyapatite déficiente en calcium (DCP) : $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $0 \leq z \leq 1$
- 4- Finalement, la DCP se transforme en hydroxyapatite (HA) stable : $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Selon l'application de l'HA synthétique, beaucoup d'auteurs ont essayé d'imiter les conditions biologiques correspondant à l'application voulue pour préparer des apatites pouvant se substituer, notamment par leur composition, aux apatites naturelles [34].

En utilisant des solutions synthétiques dont la composition est celle du plasma du sang humain, A. Cuneyt a synthétisé par combustion des poudres d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique (TCP) dont la composition chimique ressemble de très près à celles des apatites constituant l'os [40]. Après addition des sels de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ au plasma synthétique, le mélange opaque obtenu est acidifié avec de l'acide nitrique concentré puis une certaine quantité d'urée est ajoutée à la solution sous une agitation à température ambiante pendant 2 min. Le vase est ensuite placé directement dans un four préchauffé à 500°C pendant 15 min. Les poudres obtenues contiennent les éléments Mg, Cl, Na, K, Fe, Zn et Cu en quantités analogues à la composition chimique des os naturels [42].

Tableau II-4 : Les différents phosphates de calcium usuels [35]

Rapport Ca/P	Formule	nom (abréviation)
0,5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	phosphate monocalcique anhydre (MCPA)
	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Phosphate monocalcique monohydraté (MCPM)
1	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Phosphate dibasique dihydraté (DCPD)
	CaHPO_4	Phosphate dibasique anhydre (DCPA)
	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	pyrophosphate de calcium (PPC)
1,3	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Phosphate octocalcique triclinique (OCPT)
	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2.5}(\text{PO}_4)_{3.5}(\text{OH})_{0.5}$	Phosphate octocalcique apatite (OCPa)
	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Phosphate octocalcique amorphe (OCPam)
1,5	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	phosphate tricalcique (TCP)
	$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$	phosphate tricalcique apatite (TCPa)
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	phosphate tricalcique amorphe
1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	hydroxyapatite (HA)
2	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	phosphate tetracalcique (TTCP)

3 - Les propriétés de l'hydroxyapatite

La composition chimique, la cristallinité et la morphologie de l'hydroxyapatite dépend fortement du processus de synthèse [43]. En raison de sa structure très stable, l'hydroxyapatite ne se décompose, en l'absence d'eau, qu'à des températures très élevées.

L'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal avec les paramètres de la maille $a = 9,432 \text{ \AA}$ et $c = 6,881 \text{ \AA}$ [35]. Les atomes d'oxygène occupent eux aussi trois sites cristallographiques différents comme la montre la figure II-3 [44,45].

Les propriétés physiques de l'hydroxyapatite ont été largement étudiées. Ainsi, l'absorption IR de l'hydroxyapatite est due aux vibrations des ions PO_4^{3-} et OH^- . Le spectre IR de l'hydroxyapatite est caractérisé par deux pics pour OH^- à 3562 cm^{-1} et 631 cm^{-1} et un groupe de pics pour PO_4^{3-} à $474, 570, 601, 954, 1030$ et 1081 cm^{-1} [35,45].

- La stabilité thermique

Les apatites peuvent être préparées à haute température : leur stabilité, du moins à température inférieure à 1200°C , est connue. Cette stabilité est fortement dépendante de la composition de l'apatite [34,35].

- La stabilité chimique

La plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires et sont donc relativement peu solubles [35]. Le produit de solubilité est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} pour l'hydroxyapatite et voisin de 10^{-121} pour la fluoroapatite [46].

- La surface spécifique

Généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller). Pour l'os minéral, cette surface spécifique est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et dépend de la méthode de synthèse utilisée [35,45].

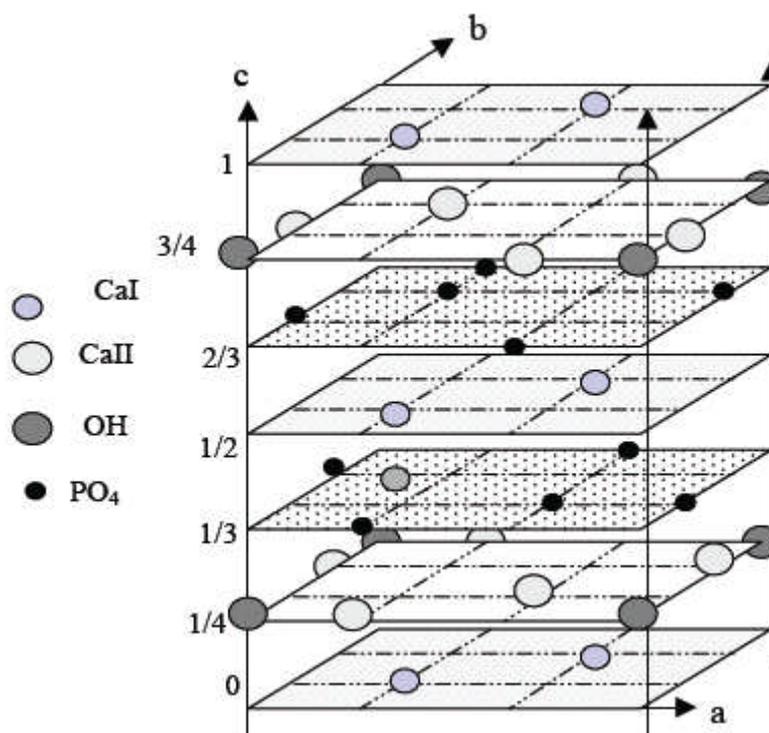


Figure II-3 : Structure schématique en 3 dimensions de la maille d'hydroxyapatite montrant la composition élémentaire de chaque plan suivant l'axe z [45].

La cristallisation de l'hydroxyapatite se fait dans le réseau 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 $z = 1/2$) [45] et la valeur 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 de la maille d'hydroxyapatite est donnée en Figure II-3. L'arrangement quasi-compact des ions XO_4 (PO_4 dans le cas de la

figure II-3) 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 . Cet assemblage rigide définit deux types de tunnels dans lesquels sont localisés les ions Me (Ca dans le cas de la figure II-3):

- Le premier site, noté site I, de diamètre égal à environ $2,5A^\circ$ est occupé par des cations Me notés MeI (CaI dans le cas de la figure II-3). 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 $4,5 A^\circ$) contient les six autres cations Me notés MeII (CaII dans le cas de la figure II-3). Ils sont situés à la périphérie du tunnel et aux niveaux $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de la maille suivant l'axe c.

4 - Capacité de sorption des cations métalliques par les apatites

Différentes capacités de sorption d'ions métalliques sur l'hydroxyapatite ont été rapportées dans la littérature [35,38, 45]. Ces différences sont souvent dues aux conditions de synthèses de l'hydroxyapatite. La plus grande affinité pour les apatites a été observée pour les ions Pb^{2+} . Le taux de sorption maximum atteint est approximativement de 9,5 moles de Pb^{2+} par mole d'hydroxyapatite pure [46]. Yasuchi Takeuchi et al. [47] ont atteint 0,543 mmol de Cd^{2+} par gramme d'hydroxyapatite à pH 4 et 0,534 mmol/g à pH 5 [48,49]. Pour le zinc, des capacités de sorption maximales allant jusqu'à 0,5 mmol/g ont été rapportées dans la littérature, comme dans les travaux de Yuping Xu et al. (1994) où un taux maximal de 0,568 mmol/g est atteint après 30 heures de réaction contre 0,592 mmol/g pour Cd^{2+} dans les mêmes conditions [35, 49]. Les ions Cu^{2+} sont également retenus par l'hydroxyapatite en quantités plus ou moins similaires à celles de Cd^{2+} [35]. Ainsi, un taux de sorption de 0,803 mmol/g a été obtenu par Yasuchi Takeuchi et al. À pH 5 en batch [49]. Sur colonne et en lit fixe, des taux allant de 0,55 à 1,03 mmol de Cu^{2+} par gramme d'hydroxyapatite, suivant la concentration initiale et la hauteur du lit, ont été rapportés [50].

5 - Mécanisme de sorption par les apatites

Des études antérieures ont montré que le mécanisme par lequel un ion métallique est immobilisé par l'hydroxyapatite dépend notamment de la nature de l'ion métallique et des conditions opératoires telles que la concentration initiale et le pH [46,51]. Pour décrire le mécanisme de fixation de différents métaux en solution sur l'HA, des processus tels que

l'échange d'ions, la complexation en surface et la dissolution suivie de la précipitation d'une nouvelle phase ont été proposés [35, 38, 50,52]. Le mécanisme de sorption des ions Cu^{2+} sur l'apatite n'a pas été largement élucidé. Dans les rares études publiées sur la fixation des métaux lourds par des apatites, l'échange d'ions entre Cu^{2+} et Ca^{2+} à la surface du solide semble être le mécanisme le plus évoqué [34, 35, 50,51].

Après avoir passé en revue les résultats des recherches antérieures effectuées sur les biomasses (lignine et cellulose) ainsi que sur les apatites (structure, propriétés, capacité de sorption de cations métalliques en solution...etc.), nous allons présenter dans la deuxième partie de ce mémoire les résultats expérimentaux obtenus sur les coquilles d'amandes (lignine), les os de canard (hydroxyapatite naturelle) et l'hydroxyapatite synthétique. Le chapitre III, portera sur la caractérisation de ces matériaux choisis par les différentes techniques d'analyse dont nous avons pu disposer à savoir la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, l'analyse thermique et l'infrarouge à transformée de fourrier. Le chapitre IV rassemblera les résultats de fixation en milieu aqueux, en batch et sur colonne, des cations Co^{2+} et Cu^{2+} sur ces matériaux.

Partie expérimentale

Chapitre III

Présentation et caractérisation des matériaux

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les matériaux dont nous voulons tester l'efficacité à retenir les cations métalliques Co^{2+} et Cu^{2+} . Le premier matériau est une biomasse morte présente en abondance chez nous : la coquille d'amande. Le deuxième matériau est tout aussi abondant dans la nature : l'apatite présente dans les os de canards. Le troisième matériau est une apatite synthétique produite et fournie par le laboratoire de recherche de LERISM (Laboratoire d'Etudes et de Recherche en Imagerie Spatiale et Médicale) de l'université Paul Sabatier de Toulouse en France. Les traitements préalables de ces matériaux seront décrits. Puis, les résultats de leur caractérisation par différentes techniques d'analyse (DRX, IR, MEB et analyse thermique) seront présentés et commentés. Cette caractérisation nous permettra de mieux décrire la structure et la composition de ces trois matériaux afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la sorption des cations Cu^{2+} et Co^{2+} .

I – Caractérisation de la coquille d'amande**1 - Présentation**

L'amande est le fruit de l'amandier, un arbre originaire des plateaux et montagnes d'Asie occidentale (région du Caucase). L'amandier est un petit arbre de 10 à 12 m de hauteur, de feuilles elliptiques lancéolées, de fleurs blanches ou rosées apparaissant avant les feuilles. L'amande est un fruit à un seul noyau. Le fruit de l'amandier est constitué, fondamentalement, de quatre parties [53] :

- Une enveloppe charnue, formée par l'exocarpe et le mésocarpe
- Une coque ou endocarpe (partie ligneuse non comestible des fruits secs qui protège l'amande)
- Un tégument (tissu qui enveloppe la graine)
- Une graine (partie comestible)

La proportion de chacune de ces parties varie en fonction de la variété et des effets de l'environnement. Toutefois, en général, on peut considérer qu'elles représentent 32,5 %, 47,9 %, 1,2 % et 18,4 %, respectivement, pour ce qui est de l'enveloppe charnue, la coque, le tégument et la graine [53].



Figure III-1 : photo du fruit de l'amandier et sa coquille (endocarpe)

2 - Traitement de la coquille d'amande

L'amande que nous avons utilisée est produite localement (région de Saida. ALGERIE). Il s'agit de la variété AVOLA R.40. Après avoir décortiqué le fruit, la coque (ou endocarpe) est récupérée puis rincée à l'eau de robinet pour éliminer les traces de poussières et séchée à température ambiante (entre 20 et 30°C durant une journée). Dans un premier temps, les coques sont concassées, à l'aide d'un pilon puis broyées en utilisant un moulin à café. La mouture obtenue est ensuite tamisée sur une série de tamis superposés d'ouverture allant de 0,2 à 2,5 mm. Les fractions de poudre (grains) suivantes sont retenues : 0,2-0,4 mm, 0,4-1 mm et 1-2,5 mm. Les différentes fractions de grains sont ensuite lavées trois fois à l'eau distillée. Afin de limiter la quantité d'eau nécessaire au lavage, nous avons opté pour un lavage sous agitation pour réduire le nombre de lavages. Le lavage vise à supprimer les matières organiques hydrosolubles contenues dans la coquille d'amande. Ces matières hydrosolubles peuvent provoquer des problèmes de coloration (brunâtre) accompagnés de fortes concentrations de demande biochimique en oxygène dans les effluents traités par adsorption avec des matériaux végétaux (voir en annexe 1 le dosage des composés phénoliques hydrosolubles présents dans les eaux de lavage).

3 - Teneurs de la coquille d'amande en humidité, matière organique et matière minérale

Nous avons déterminé la composition de la coquille d'amande en humidité, en matière organique et en minéraux en suivant le protocole décrit ci-après [55]. On introduit, dans un creuset en porcelaine séché et taré au préalable, 2 g d'échantillon à analyser. Le creuset est ensuite porté, à 103 ± 2 °C, dans une étuve à circulation d'air. Après un séjour de 24 heures, le creuset est retiré et laissé se refroidir au dessiccateur puis remis une heure à l'étuve et pesé. L'opération est reproduite jusqu'à obtention d'une masse constante.

La teneur en matière sèche (MS) est donnée par la formule suivante :

$$MS\% = 100 \cdot \frac{m_2}{m_1} \quad (14)$$

avec : m_1 : masse de l'échantillon

et m_2 : masse de l'échantillon après dessiccation

La teneur en humidité(H) est de donnée par la formule :

$$H\% = 100\% - MS\% \quad (15)$$

La teneur en matière minérale est déterminée après incinération de l'échantillon contenu dans le creuset ayant servi à la détermination de la matière sèche. Le creuset contenant la matière sèche est porté au four et chauffé progressivement afin d'obtenir une carbonisation sans inflammation de la masse : on chauffe durant 1h 30 mn à 200°C puis durant 2h 30mn à 550°C. A la fin de l'opération, on obtient un résidu gris clair. Le creuset et son contenu est refroidi au dessiccateur puis pesé. La teneur en matière minérale (MM) est déterminée par la formule suivante:

$$MM\% = \frac{100.m_3}{m_1.MS\%} \quad (16)$$

m_3 : masse des cendres

MS% : teneur en matière sèche.

La teneur en matière organique (MO) est donnée par différence :

$$MO\% = MS\% - MM\% \quad (17)$$

Dans la figure III-2, nous présentons la teneur de la coquille d'amande utilisée en humidité, matière minérale et organique. Ces résultats expérimentaux concordent avec ceux publiés par Bulut Y. et al. [56]

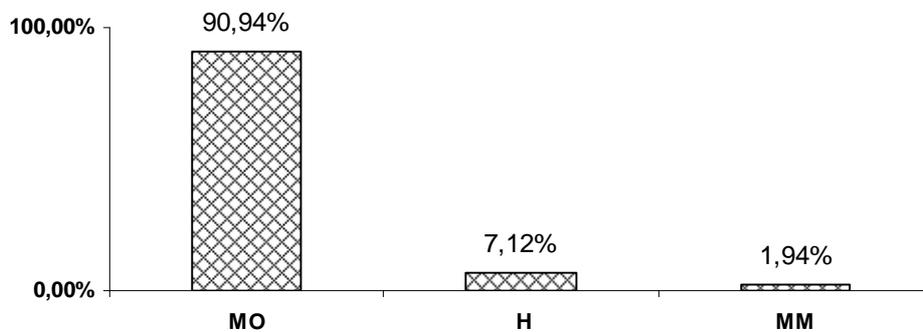


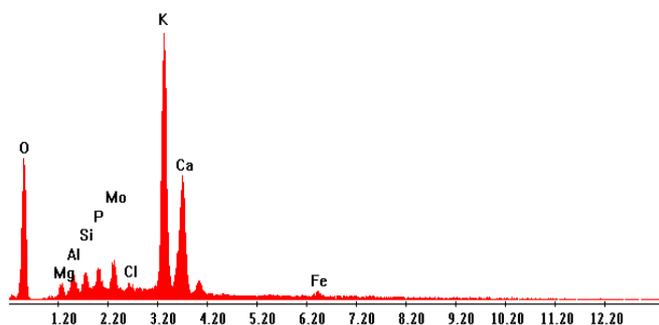
Figure III-2: Composition de la coquille d'amande en Humidité(H), Matière Minérale(MM) et Matière Organique(MO).

Tableau III-1 : Composition et Propriétés physico-chimiques des coquilles d'amandes [56].

Paramètres	valeur
Taux d'humidité (%)	4,73
Teneur en cendres (%)	0,67
pH (1g/100mL d'eau distillée)	5,18
composants solubles dans l'eau (%)	5,64
La taille des particules (mm)	1,2
Surface spécifique (BET) (m ² /g)	4,11
Masse volumique (g/ml)	0,61
Teneur en C (%)	53,38
Teneur en H (%)	6,26
Carboxylique	0.0415 (mmol/g)
Lactonique	0.4298 (mmol/g)
Phénolique	0.9732 (mmol/g)
Basique	0.0000 (mmol/g)

4 - Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

Après avoir quantifié la matière minérale contenue dans la coquille d'amande, une recherche des éléments chimiques autres que C, H, et O a été effectuée sur les cendres obtenues. Le choix du système d'analyse s'est porté sur la microscopie électronique à balayage. Nous avons donc recherché les éléments minéraux pouvant être contenus dans la coquille d'amande. Nous rappellerons que cette méthode d'analyse n'est que semi-quantitative mais satisfaisante dans notre cas. En effet, notre but n'étant pas de quantifier précisément chaque élément chimique minéral présent dans la variété de coquille d'amande que nous avons utilisé pour fixer les cations divalents Cu²⁺ et Co²⁺ mais seulement de mettre en évidence la présence ou non d'éléments chimiques susceptibles d'interférer ou d'expliquer le processus de fixation de ces cations métalliques par la coquille d'amande. L'analyse MEB a montré que des éléments tels que Mg, Fe, Al, K, Cl, Ca, Si,sont présents dans la coquille d'amande. Les résultats obtenus sont présentés, à titre indicatif, dans le spectre EDS de la figure **III-3**.



Élément	% massique	% atomique
Mg	1,17	1,26
O	35,97	58,61
Al	1,82	1,76
Si	1,9	1,76
P	2,31	1,94
Mo	6,4	1,74
Cl	1,27	0,93
K	30,04	20,02
Ca	16,6	10,8
Fe	2,52	1,18
Total	100	100

Figure III-3 : Spectre EDS des cendres de coquille d'amande (à gauche).

Quantification des pics (à droite)

Les résultats que nous avons obtenus concordent avec l'étude menée par X.Guo et al (2008) sur des produits lignifiés[57]. Cette même étude montre que les lignines sont constituées essentiellement des éléments C, H et O, dans les proportions 60,8 % ; 5,8 % et 28,28 % respectivement mais contiennent également d'autres éléments tels que K, Ca, Na, Mg, Fe, et Al dans les proportions respectives 0,24 % ; 0,06 % ; 1,4 % ; 0,01 % ; 0,007 % et 0,03 % . Les éléments autres que C, H et O totalisent 1,547 % de la masse globale. D'autres études antérieures menées par Alibes et al. sur la composition minérale de l'enveloppe charnue de l'amande a montré qu'elle contient les éléments chimiques suivants P, Ca, K, Mg, Mn et Cu [58]. Nous présentons sur le tableau III-3 les résultats de leur recherche.

Tableau III-2 : composition minérale de la coquille d'amande [53,56].

Élément chimique	Teneur / matière sèche (M.S)
Phosphore	(0,07-0,17) %
Calcium	(0,46-1,24) %
Potassium	(3,71-5,42) %
Magnésium	(0,19-0,27) %
Manganèse	(8,4-12,0) mg / Kg
Cuivre	(4,2-14,0) mg / Kg

L'analyse par microscopie électronique à balayage des différentes granulométries utilisées nous a permis d'obtenir les images suivantes (fig. III-4 et III-5). Nous observons sur les images de la surface de la coquille d'amande deux types de porosités : des macros pores (ou cavités), de diamètres compris entre 10 et 50 μm . Ces cavités contiennent

à leurs surfaces internes des micropores de diamètres de l'ordre du μm . Nous constatons également, sur toute la surface des grains, la présence d'excroissances ou ornements qui caractérisent tous types de végétaux.

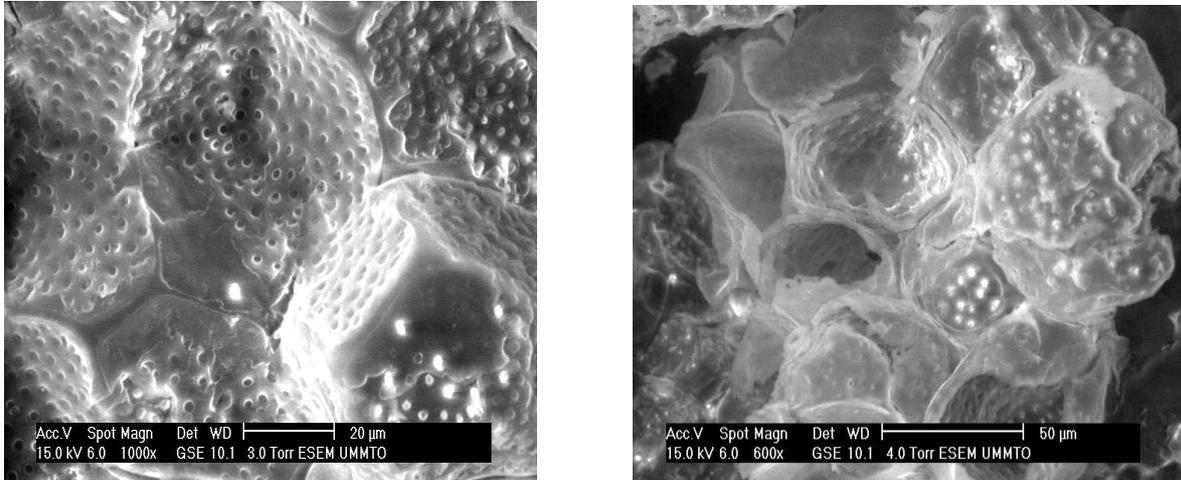


Figure III-4 : images MEB de la surface de la coquille d'amande.

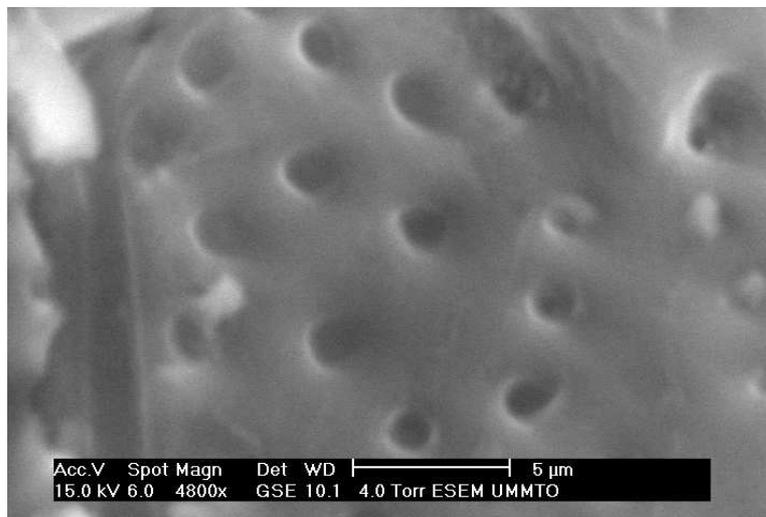


Figure III-5 : image MEB de l'intérieur poreux d'une cavité.

5 - Analyse Thermique

Une analyse thermique a été réalisée sur des grains de mouture coquille d'amande. Les figures III-6 et III-7 représentent les deux thermogrammes obtenus respectivement par pyrolyse (sous courant d'azote) et par oxydation (sous courant oxygène) de grains de coquille d'amande.

La dégradation d'un composé sous l'effet de la chaleur se traduit généralement par le dégagement de petites molécules. Lorsque la température des molécules est suffisante, celles-ci peuvent s'enflammer au contact d'un oxydant (O_2 dans notre cas) et donner lieu à des réactions fortement exothermiques qui pourront alimenter le matériau en chaleur et ainsi entretenir sa dégradation.

Le premier thermogramme (fig. III.6) montre une dégradation de la coquille d'amande en deux étapes. Nous constatons, au départ, une première perte de masse due au départ de produits très volatils (8.8 %) et particulièrement de l'eau adsorbée entre 45°C et 200°C. Cette première perte de masse est suivie d'une autre plus importante entre 250 et 350°C qui peut correspondre au départ de produits moins volatils, obtenus par dépolymérisation des Biopolymères au cours de la pyrolyse [59,60]. En effet, entre 200 °C et 850°C, les lignines et la cellulose se dégradent (voir figures III-8 et III-9).

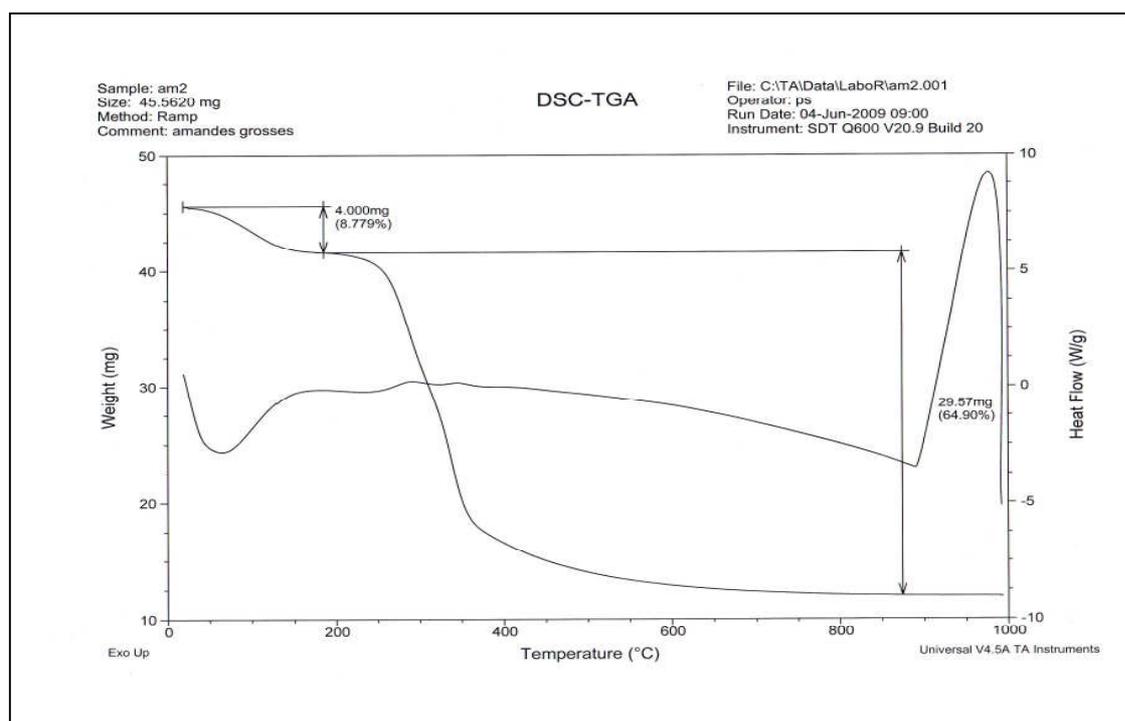


Figure III-6 : Thermogramme obtenu par pyrolyse de la coquille d'amande

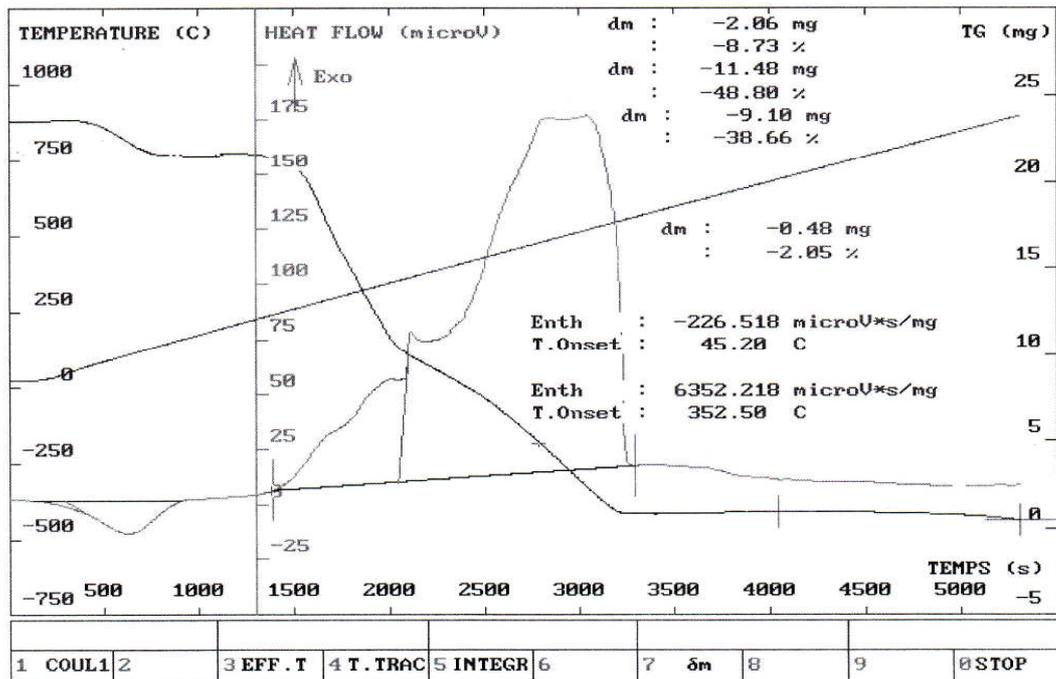


Figure III-7: Thermogramme obtenu par oxydation de la coquille d'amande par O₂

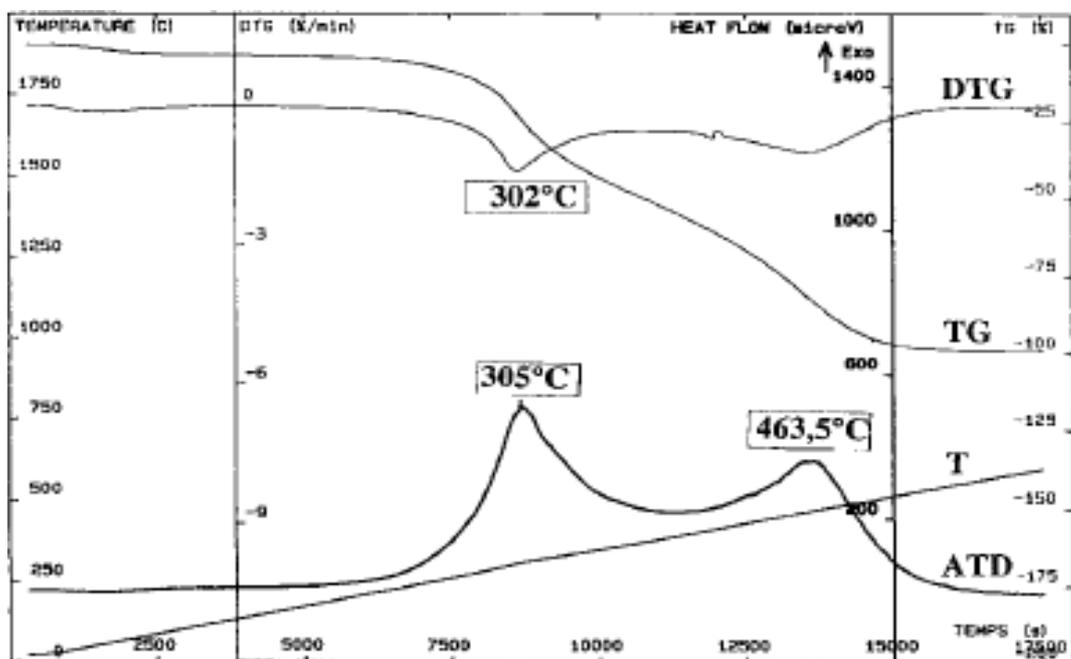


Figure III-8 : courbe ATD-ATG d'une lignine [59]

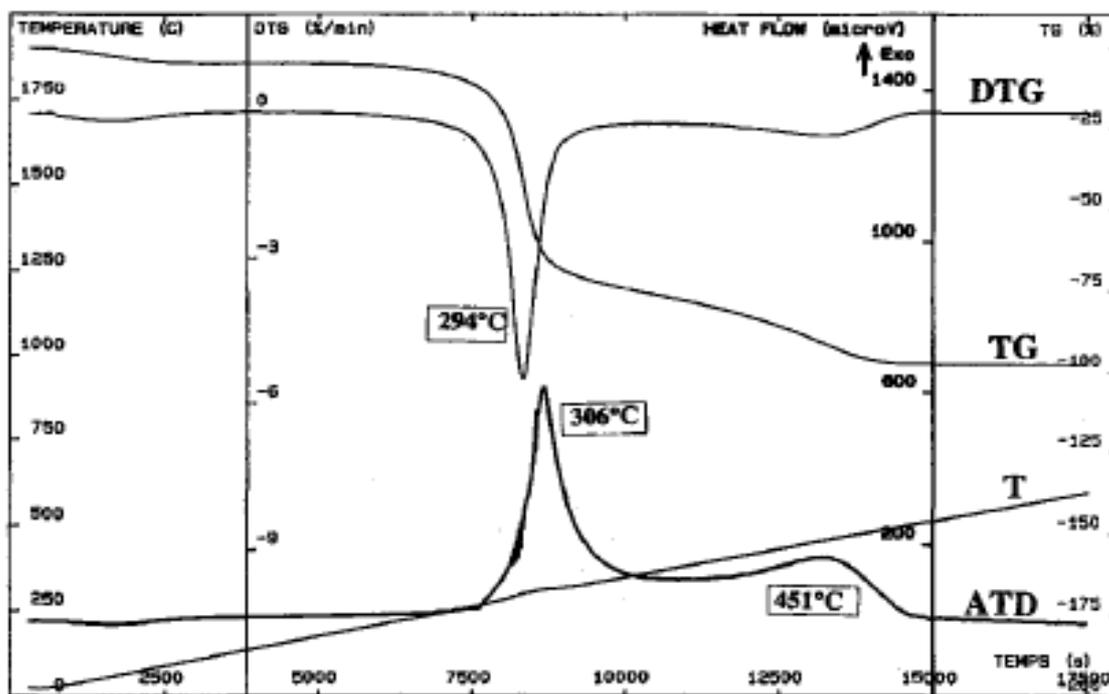


Figure III-9: courbe ATD-ATG de la cellulose. [59]

Lors de l'oxydation (figure III-7), on constate deux pics exothermiques correspondants à une perte de matière organique. Le pic exothermique intense vers 460°C confirme que la coquille d'amande est essentiellement constituée de lignine tandis que le pic à 800°C, correspondant à un début de perte de masse, est dû probablement à la décomposition de carbonates. On notera que là aussi l'humidité représente 8,7 %. Contrairement à la cellulose qui se décompose en produits volatils inflammables, la lignine est plus stable à la chaleur [59,60].

Le mécanisme suivi lors de la décomposition des lignines, sous l'effet de la chaleur, est très complexe et n'est pas encore parfaitement établi mais il semble néanmoins qu'elles se décomposent tout d'abord, par rupture des liaisons éther fragiles (C – O- C) en fragments aromatiques (vanilline, syringaldéhyde, phénols et crésols) (figure III-10). Ces produits aromatiques se décomposent ensuite, au fur et à mesure que la température augmente, en méthanol (CH₃ OH) qui provient des groupements méthoxy-(OCH₃) de la lignine et de ses dérivés aromatiques. A plus haute température, au delà de 900 °C, la lignine est en grande partie à l'origine du charbon de bois [59,60].

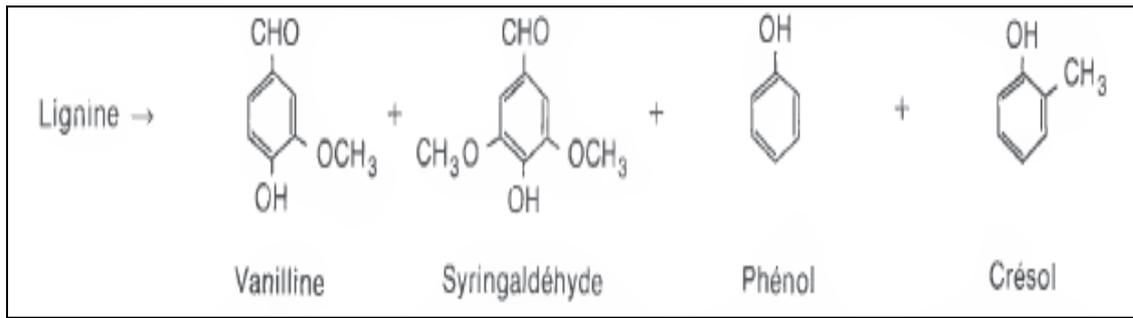


Figure III-10 : schéma de la décomposition thermique d'une lignine [59]

Tableau III-3: température d'ébullition des produits formés lors de la pyrolyse de la lignine [61].

Nom du produit	Température d'ébullition (°C)
vanilline	285
phénol	180-182
crésol	202
syringaldéhyde	192-193

6 – Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer si la structure d'un matériau est cristalline. Le diffractogramme d'un échantillon de coquille d'amande, finement broyé, est présenté dans la figure III-11. Aucun pic significatif n'est enregistré dans le spectre. Cela nous permet d'affirmer que la coquille d'amande présente une structure amorphe (ou sans forme). Il s'agit donc d'un matériau dans lequel les atomes ne sont pas alignés de manière régulière à grande échelle (seulement par petits groupes de voisins).

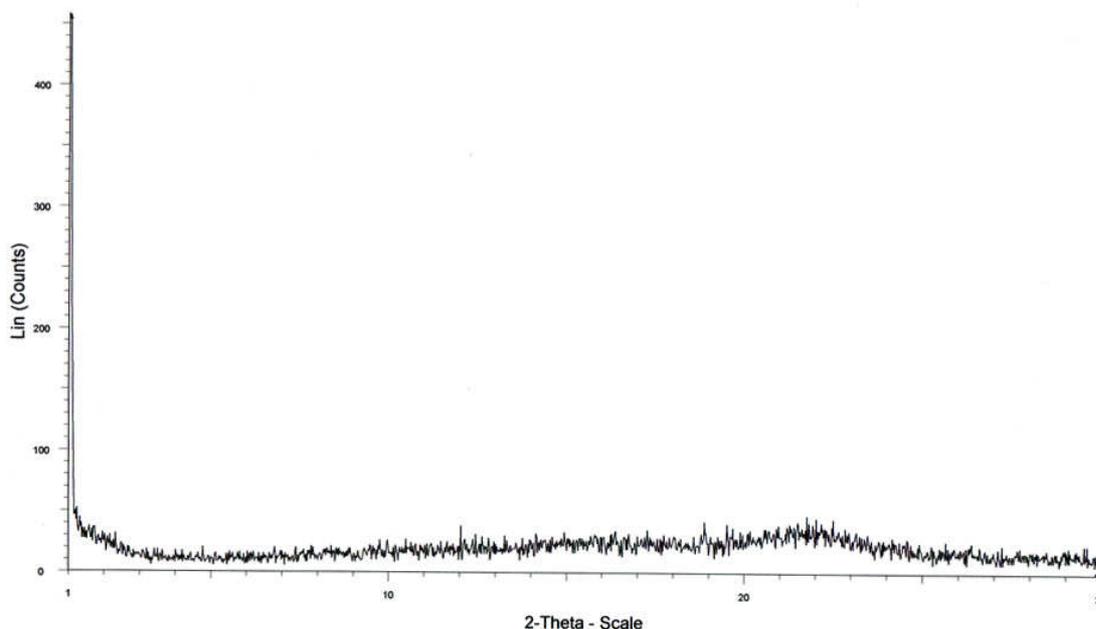


Figure III-11 : Diffractogramme de la coquille d’amande

7 - Analyse infrarouge

L’analyse spectroscopique par infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) permet de mettre en évidence les groupements chimiques présents dans un matériau donné. La technique consiste à préparer des pastilles par compression d’un mélange du matériau avec le bromure de potassium. La pastille ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge. On peut également analyser un échantillon liquide dissout dans un solvant organique. Une goutte du mélange est prélevée pour être déposée entre deux lames en KBr. La figure **III-12** montre le spectre IRTF de la coquille d’amande.

Nous résumons dans le tableau **III-5** l’attribution des principaux pics et bandes caractéristiques enregistrés sur ce spectre. Nous signalons ici que l’intensité du pic attribué aux groupements carbonyle est de faible intensité indiquant que les groupements hydroxyles sont plus abondants que les groupements carbonyles dans notre matériau. Ces résultats concordent avec ceux de Bulut Y. (voir tableau **III-1**). Les groupements hydroxyles sont très présents dans la lignine et la cellulose. Aussi, la bande large de 3200 à 3600 cm^{-1} peut correspondre aussi à des liaisons hydrogène intramoléculaire ou intermoléculaire. On remarquera la présence de la bande à 2343 qui est attribuée au CO_2 de l’air ambiant.

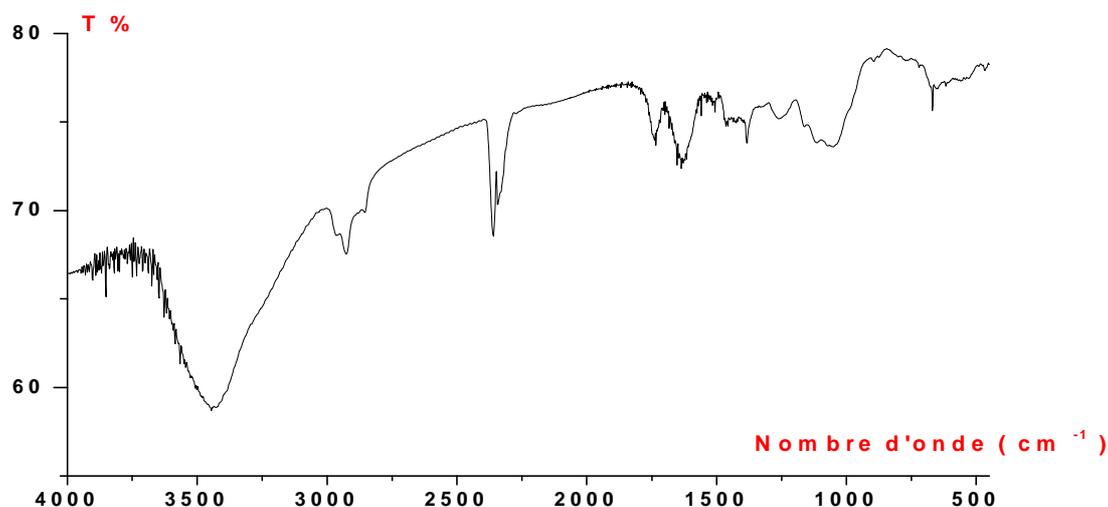


Figure III-12 : Spectre IRTF de la coquille d'amande

Tableau III-4 : attribution des bandes et pics caractéristiques du spectre IRTF de la coquille d'amande

Bande et pic (cm ⁻¹)	Attribution
Bande 1382.9	déformations CH ₂
Bande 2852.5	allongements CH ₂
Bande 1627.8	allongements C=C ou C-C
Bande 1702	allongements C=O des groupements carboxyliques
Bande 607.5	déformation OH hors plan
pic 1382.5	vibrations de déformation OH combinée avec les allongements C-O
Bande 3200-3600	liaisons O-H associées par pont hydrogène intermoléculaire
Bande 1055	vibration allongement C-O-C
Bande 2925 et 2849	allongements C-H dans les groupes méthyle et méthylène des chaînes latérales et des groupements méthoxyles aromatiques.
pic 1699	vibrations d'élongation du groupement C=O
pics 1703 et 1648	conjugaison carboxyle et carbonyle (stretching)
pics 1600, 1514 et 1425	vibrations typiques du squelette aromatique
pic 1463	vibrations de groupements méthyles aromatiques et aliphatiques

II – Caractérisation de l’apatite naturelle (os de canard)**1 - Composition chimique des os**

La matière osseuse se compose de deux parties :

- Une matière albuminoïde, l'osséine, qui représente le tiers de la masse osseuse. L'osséine elle se dissout partiellement dans l'eau quand on soumet un os à l'ébullition et donne de la gélatine, accompagnée d'une très petite proportion de graisse [62].
- Une matière calcaire qui imprègne entièrement l'osséine et qui existe à la proportion de 2/3. Elle comprend surtout du phosphate tribasique de calcium $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (85 %), du carbonate de calcium CaCO_3 (9%), du fluorure de calcium CaF_2 (4 %) et du phosphate de magnésium $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ (2 %). Ce sont les mêmes sels que dans l'ivoire et dans l'émail des dents, mais avec des proportions et une structure tout à fait différentes [62].

Ces sels donnent aux os leur dureté et sont absolument indispensables pour l'édification du squelette osseux. Nous absorbons ces sels en même temps que d'autres ; ils sont contenus dans les aliments et/ou les boissons en plus ou moins grande quantité. Lorsqu'on calcine des os, la matière organique (les cellules et l'osséine) est détruite et il ne reste que le « calcaire » blanc et cassant, que l'on utilise pour la préparation du phosphore pour sa richesse en phosphate [62].

2 - Prétraitement de l'os

L'apatite naturelle utilisée est issue des os de canard ayant subi un traitement préalable :

- Lavage avec un mélange d'eau oxygénée à 10% et de l'eau de javel.
- Lavage à l'acide nitrique 1%
- Chauffage à 850 °C durant 2 heures
- Broyage dans un mortier à pilon
- Tamisage sous courant d'eau pour ne garder que la fraction comprise entre 100 et 300 μm
- Séchage de la fraction précédente à l'étuve pendant 6 heures.

3 - Analyse infrarouge

L'analyse ITFR de l'apatite naturelle nous a permis de mettre en évidence les principaux groupements présents ; il s'agit des groupements PO_4^{3-} et OH^- caractéristiques des hydroxyapatites. La bande large entre 1400 et 1600 cm^{-1} correspond au groupement CO_3^{2-} résiduel ; Cela nous conduit à affirmer que l'apatite naturelle obtenus par calcination des os de canard est brute.

Tableau III-5 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de l'apatite naturelle [45]

Bande et pic (cm^{-1})	attribution
Bande large à 3400	Vibration d'élongation OH
Pic à 631	Déformation OH
Pics à 601et 607	Caractéristique des PO_4^{3-}
Pics à 1030 et 1081	Caractéristique des PO_4^{3-}
Bande à 1400-1600	Caractéristique des CO_3^{2-} résiduels

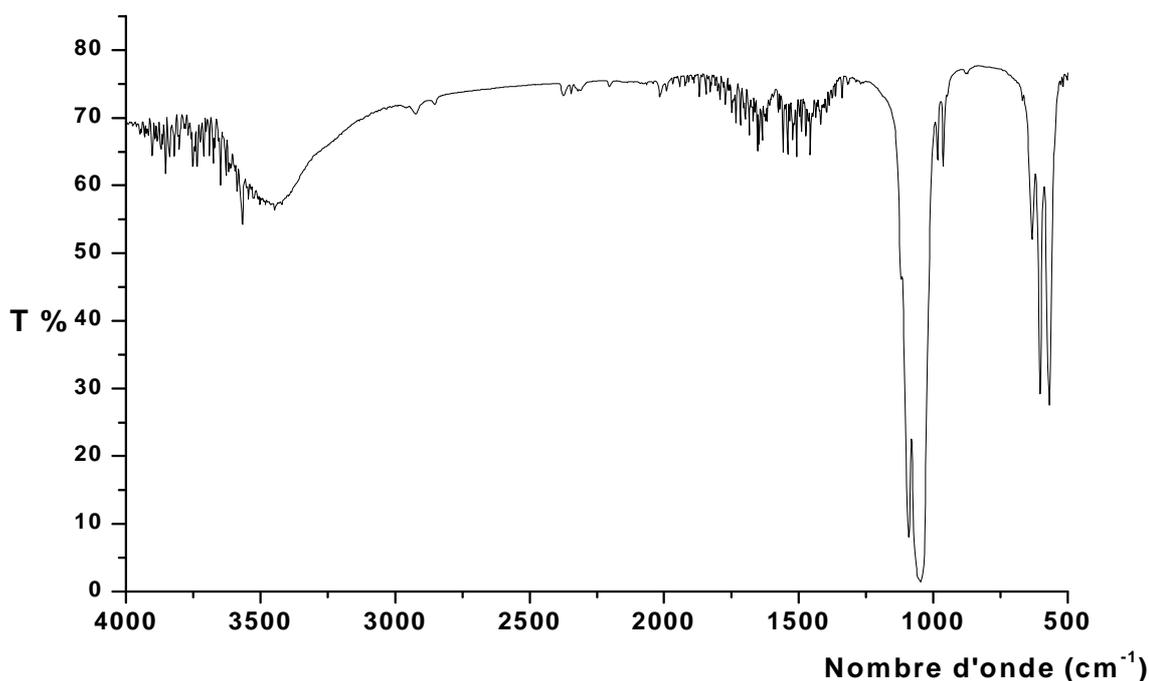


Figure III-13 : Spectre IRTF de l'apatite naturelle

4 – analyse au microscope électronique à balayage

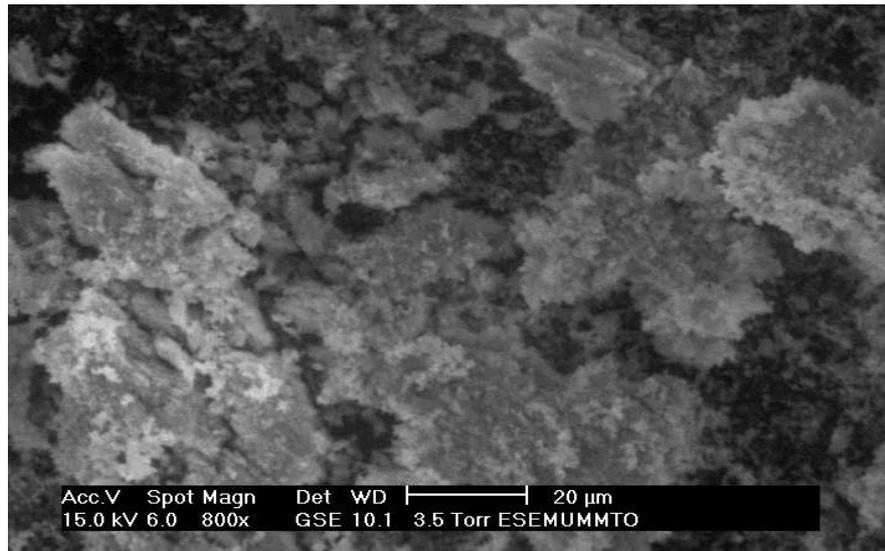
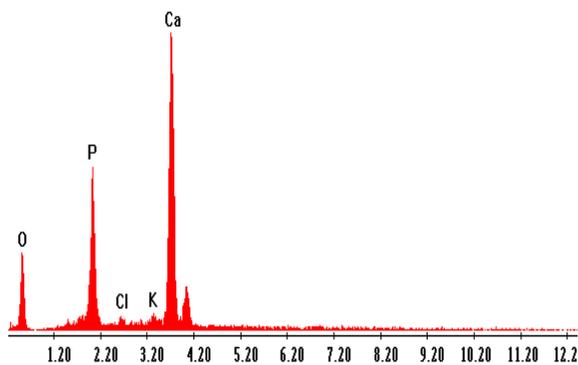


Figure III-14 : image MEB de l'apatite naturelle

Nous déduisons de l'analyse au microscope électronique à balayage, effectuée sur la poudre d'apatite naturelle, la présence des trois éléments constitutifs des apatites Ca, O et P (voir fig. III.15). Les autres éléments, K et Cl ou autres, piégés dans la structure de l'apatite, doivent être considérés comme des impuretés ; ce qui confirme le caractère brute de cette apatite. Ces éléments peuvent avoir été introduits dans la structure de l'apatite lors de sa préparation ou bien il s'agit d'éléments existant dans les os à l'état initial.



Element	% massique	% atomique
O	29,93	50,09
P	15,28	13,2
Cl	0,9	0,68
K	1,65	1,13
Ca	52,24	34,9

Figure III-15 : Spectre EDS de l'apatite naturelle (à gauche). Quantification des pics (à droite)

5 - Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme présenté dans la fig. **III-16**, obtenu pour l'os de canard calciné, montre que cette apatite est bien cristallisée. Elle est composée essentiellement d'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ qui cristallise dans un système hexagonal compact dont les paramètres sont présentés dans le tableau **III-7**. Le spectre comporte aussi deux pics de moindre intensité attribués au carbonate de calcium résiduel et au phosphate tricalcique (TCP) qui cristallise dans système rhomboédrique dont la maille possède les paramètres suivants : $a=b=10.429 \text{ \AA}$, $c=37.38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$.

Tableau III-6 : Paramètres de la maille de l'hydroxyapatite naturelle

Formule Brute	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Type de maille	Hexagonal compact
Paramètres de maille	$a = b = 9,4166 \text{ \AA}$ $c = 6,8745 \text{ \AA}$
Volume de la maille	$527,91 \text{ \AA}^3$

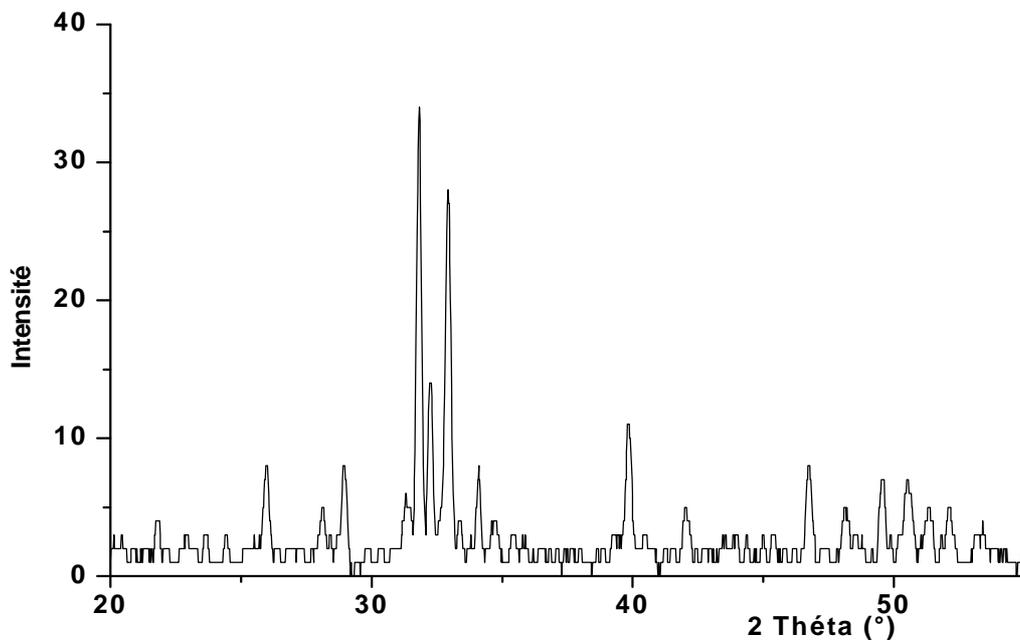


Figure III-16 : Diffractogramme de l'apatite naturelle

III – Caractérisation de l'apatite synthétique

Nous allons présenter maintenant les résultats de la caractérisation de l'apatite synthétique préparée et fournie par le laboratoire LERISM de Toulouse.

1 - Analyse infrarouge

Le spectre infrarouge réalisé sur l'apatite synthétique met en évidence les principaux groupements fonctionnels, PO_4^{3-} et OH^- , contenus dans la structure de l'apatite synthétique et caractérisant les hydroxyapatites (fig. III-17). On notera toutefois que l'intensité des pics correspondants aux groupements phosphates est nettement moins intense dans le cas de l'apatite synthétique. La figure III-18 permet de rendre compte de cette différence. On peut donc conclure que l'apatite naturelle est plus riche en groupements phosphates que l'apatite synthétique.

Tableau III-7 : Attribution des bandes caractéristiques du spectre IRTF de l'apatite synthétique [35, 39,45]

Bande et pic (cm^{-1})	Attribution
Bande large à 3400	Vibration d'élongation OH
Pic à 631	Déformation OH
Pics à 601 et 607	Caractéristique des PO_4^{3-}
Pics à 1030 et 1081	Caractéristique des PO_4^{3-}
Bande à 1400-1600	Caractéristique des CO_3^{2-} résiduels

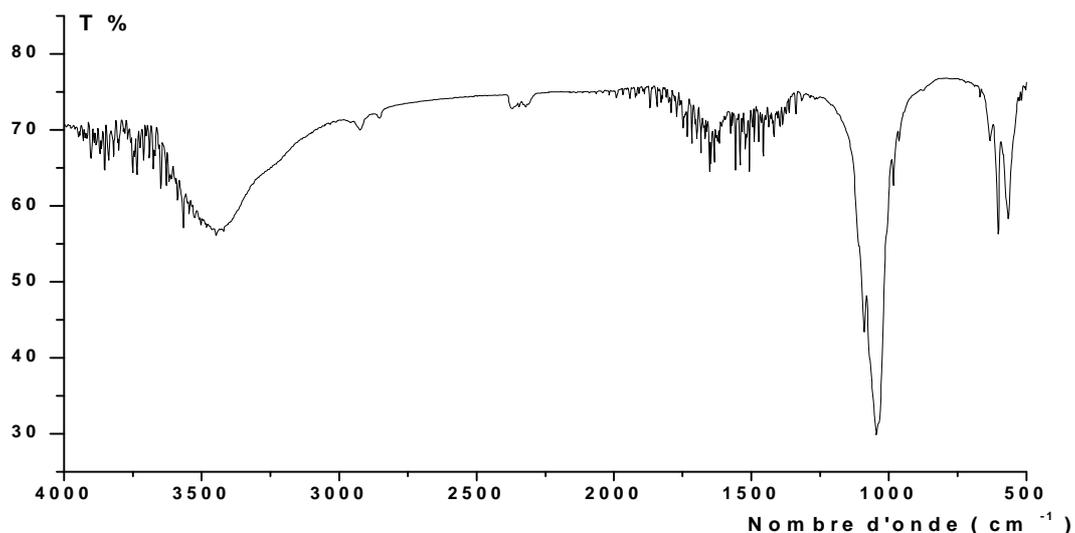


Figure III-17 : spectre infrarouge de l'apatite synthétique

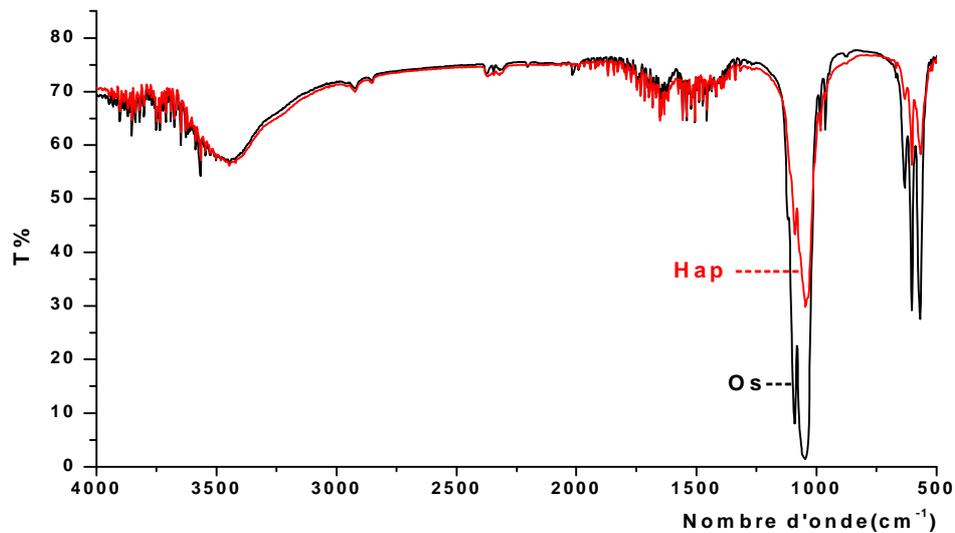


Figure **III-18** : Superposition des spectres infrarouge des deux apatites (naturelle et synthétique)

2 - Analyse au microscope électronique à balayage

Nous déduisons de l'analyse au microscope électronique à balayage, effectuée sur la poudre d'apatite naturelle, la présence des trois éléments constitutifs des apatites Ca, O et P (voir fig. **III-18**). La présence, dans la structure de l'apatite synthétique, d'autres éléments tels que le potassium K, ne peut s'expliquer la méthode suivie pour la synthétiser. On peut en conclure que l'apatite synthétique utilisée est brute tout comme l'apatite naturelle. En revanche les cristaux de l'apatite synthétique sont plus homogènes que ceux obtenus dans le cas de l'apatite naturelle (fig. **III-14** et **III-18**).

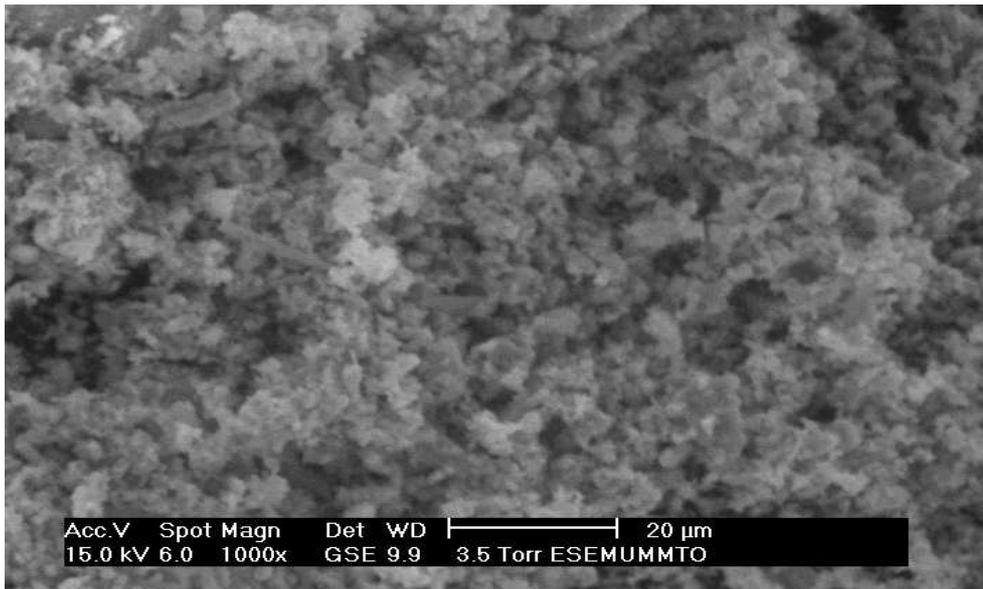


Figure III-19 : image MEB de l'apatite synthétique.

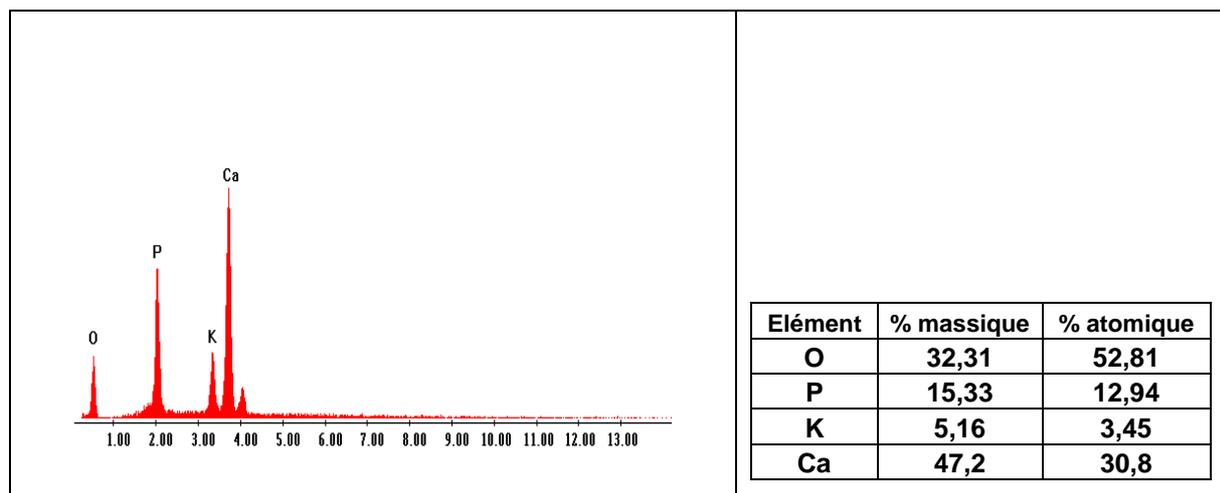


Figure III-20 : spectre EDS de l'apatite synthétique (à gauche).

Quantification des pics (à droite)

3 - Analyse par diffraction des rayons X

La figure III-21 représente le diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'apatite synthétique. Les trois principaux pics se situent, par ordre d'importance, en configuration 2θ , pour une radiation $\text{CuK}\alpha_1 = 1,54 \text{ \AA}$, à environ : $31,8^\circ$; $32,2^\circ$ et $32,9^\circ$. D'après ce spectre, on peut conclure que l'hydroxyapatite synthétique est bien cristallisée. Le diffractogramme de l'apatite synthétique a fait apparaître deux pics d'intensités moins importantes correspondant aux composés P_2O_5 et au phosphate

tricalcique (TCP). En conclusion, les deux apatites que nous avons utilisées sont brutes. L'utilisation des hydroxyapatites brutes est indiquée pour l'adsorption de cations métalliques divalents car elles présentent des surfaces spécifiques plus grandes que les hydroxyapatites pures [45]. Généralement, la surface spécifique est déterminée par adsorption d'azote selon la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER. Pour l'os minéral, cette surface spécifique est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, mais pour les apatites synthétiques elle est de l'ordre de $70 \text{ m}^2/\text{g}$ et dépend de la méthode de synthèse utilisée[35].

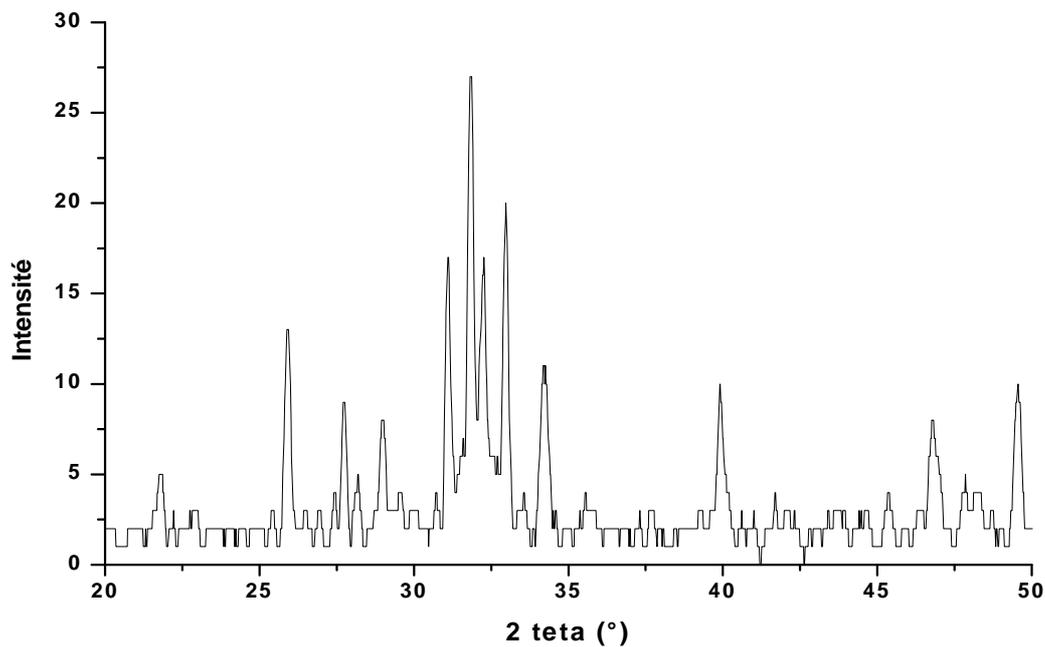


Figure III-21 : Spectre DRX de l'apatite synthétique

Conclusion

Nous avons mis en évidence la composition de la mouture de coquille d'amande (endocarpe). L'analyse thermogravimétrique a confirmé que la coquille d'amande est constituée essentiellement de lignines. Les lignines sont des biopolymères constituées essentiellement d'entités phénoliques. Le diffractogramme de cette mouture montre que ce biopolymère est amorphe. De plus, l'analyse infrarouge IRTF a permis d'identifier les différents groupements fonctionnels, présents dans la structure de la coquille d'amande, qui peuvent intervenir dans la sorption des cations métalliques Co^{2+} et Cu^{2+} . Il s'agit des groupements hydroxyles, éther et carboxyliques. En effet, la présence de ces groupements (possédant des pôles chargés négativement) favorise l'adsorption de cations métalliques. Les images de la mouture de coquille d'amande obtenues par microscopie électronique nous ont révélé sa morphologie particulière caractérisée par la présence à sa surface de grosses cavités poreuses à l'intérieur. D'autres analyses MEB réalisées sur des cendres obtenues par calcination de la coquille d'amande à 500 °C ont permis de mettre en évidence la présence de certains éléments chimiques, à l'état de traces, tels que le fer, le molybdène, le calcium, ...etc.

La caractérisation des apatites (naturelle et synthétique) a été réalisée par trois techniques d'analyse. La spectroscopie infrarouge a mis en évidence les groupements PO_4 et OH caractéristiques des hydroxyapatites. Ensuite, La microscopie électronique a précisé la composition élémentaire de ces apatites. On constate la prédominance du calcium, du potassium et de l'oxygène et la présence d'autres éléments, en très faible quantité, considérés comme des impuretés. Enfin, la diffraction des rayons X a permis de conclure que les apatites utilisées sont bien cristallisées et qu'elles sont constituées majoritairement d'hydroxyapatite de formule globale $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ qui cristallise dans un système hexagonal compact. Donc, on peut conclure que nous avons utilisé deux hydroxyapatites brutes.

Chapitre IV

Sorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les matériaux caractérisés

I- Protocol expérimental

1-Mode batch

Dans des flacons en polyéthylène, de capacité 100ml, on place 50ml de solution aqueuse métallique de concentration connue avec une masse bien pesée de mouture de coquilles d'amandes. Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur secoueur va et vient, de marque INHECO RS485, réglé à une vitesse de 325 rpm. Cette vitesse permet un bon contact entre la solution et les grains de mouture de coquilles d'amandes. A des vitesses inférieures à 325 rpm, les grains de mouture se déposaient au fond des flacons ce qui conduit à un mauvais contact solution-solide. En revanche, des vitesses supérieures à 325 rpm engendraient des vortex au sein des solutions ce qui est néfaste pour le phénomène de sorption. De plus, pour des temps de contact supérieurs à 20 mn, les grains de mouture s'effritent.

Le temps de contact solution-solide variait de quelques minutes à quelques heures. A la fin du temps d'agitation, le mélange est filtré et le filtrat recueilli est dosé par spectrophotométrie UV. Visible.

Nous avons travaillé sur des solutions synthétiques de cuivre et de cobalt qui ont été préparées à partir des nitrates de ces métaux : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pour le cuivre et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour le cobalt.

Pour chaque essai de sorption, un blanc est utilisé. Le blanc est préparé comme suit : Un volume d'eau distillée égal à celui de l'essai est acidulé par ajout d'une solution diluée de HNO_3 . Le blanc et l'essai ont le même rapport solide/liquide. Le tout est agité dans les mêmes conditions (température et durée).

Le pH de la solution métallique est mesuré avant et après contact solide-solution à l'aide d'un pH-mètre de marque WTW 521 de fabrication allemande.

Les figures sont tracées par le programme EXCEL, Les spectres IRTF sont tracés par le programme ORIGIN 6.0.

L'étude thermique a été réalisée au sein du laboratoire de recherche en imagerie spatiale et médicale (LERISM. France).

Le dosage spectrophotométrique a été effectué au sein du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC.UMMTO. Algérie).

L'analyse infrarouge a été effectuée au sein du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC.UMMTO. Algérie).

Les analyses de diffraction de rayons X et microscopie électronique à balayage ont été réalisées au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux (L.P.C.M. UMMTO. Algérie).

2- Mode colonne

A défaut de colonnes en polyéthylène, nous avons utilisé des colonnes en verre diamètre intérieur 8 mm et de hauteur 25 cm. Le mode opératoire consiste à :

- boucher l'extrémité basse de la colonne avec du coton.
- introduire dans la colonne, une quantité de fixateur désirée, avec de l'eau distillée, de manière à éviter la présence de bulles d'air tout en effectuant un lavage. régler le débit d'écoulement de la solution à travers la colonne.
- le lit de mouture est traversé par une solution synthétique de concentration connue.
- des échantillons sont recueillis périodiquement à la sortie de la colonne et sont dosés.

Les paramètres caractérisant la colonne : le temps de percée, le volume de percée, le temps de saturation et le volume de saturation.

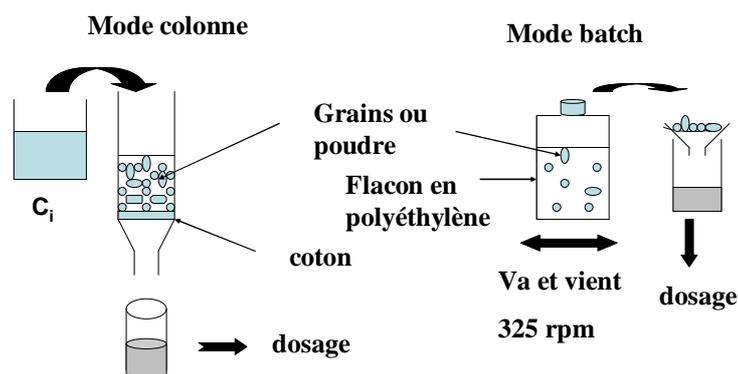


Figure IV-1 : Schéma du dispositif expérimental

3 - Prétraitement de la mouture de coquille d'amande

Dès qu'ils sont mis en contact avec une solution aqueuse, les grains de mouture de coquilles d'amandes libèrent des substances hydrosolubles : les composés phénoliques. La quantité de ces substances hydrosolubles libérées augmente avec le temps de contact entre les grains de mouture et la solution métallique, ce qui accentue la coloration brunâtre de la solution. Ceci peut être expliqué par le phénomène de diffusion de ces substances à travers la structure des grains de mouture. Afin d'éliminer ou de diminuer l'effet gênant dû à cette

coloration lors du dosage par spectrophotométrie, plusieurs lavages ont été effectués. Après chaque lavage, les polyphénols largués dans la solution ont été dosés.

L'exemple suivant illustre l'efficacité de ce prétraitement : 5 grammes de grains de granulométrie 1 - 2,5mm ont été lavés dans 200 ml d'eau distillée et agités durant deux heures. L'opération a été répétée plusieurs fois. Un échantillon de chaque eau de lavage est prélevé et dosé selon le protocole suivi pour doser les polyphénols totaux (voir protocole de dosage des polyphénols en Annexe 1).

La figure IV-2 illustre les résultats du dosage des polyphénols. On constate d'après ces résultats que la plus grande quantité de ces polyphénols est larguée dans la solution dès le premier lavage. L'absorbance également diminue pour devenir négligeable.

Pour la suite du travail expérimental, les moutures seront lavées une seule fois avant de les utiliser pour fixer les cations métalliques.

Lors des travaux effectués par Y.Bulut et al (2007) sur l'adsorption de métaux lourds par des coquilles de noisettes et d'amande, le pourcentage des substances hydrosolubles représentent respectivement 7,41 et 5,64 % [56]. On notera que la perte de composés phénoliques s'accompagne surtout par une perte de sites de sorption.

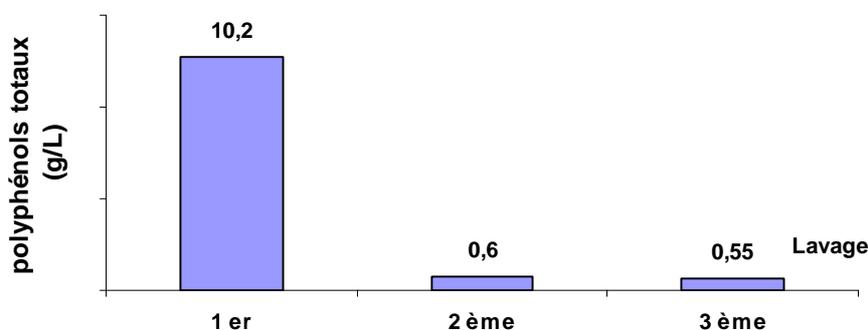


Figure IV-2: quantité de polyphénols totaux dans les eaux de lavage de la mouture de coquilles d'amandes

II - Sorption sur mouture de coquilles d'amandes en mode batch

1- Evolution du pH au cours de la sorption

Nous avons dans un premier temps suivi le pH de l'eau distillée mise en contact de la mouture de coquilles d'amandes. Ce pH dépend du rapport solide/liquide ou de la quantité de substances larguées par unité de volume de la solution et du temps de contact. Pour cela nous avons procédé comme suit : 1 gramme de grains d'amande, de granulométrie 1 – 2,5 mm

est agité durant deux heures dans 100 ml d'eau distillée. Le pH final de la solution surnageant dans lequel se trouvent les grains est de 6,74. L'opération est répétée une seconde fois en utilisant une granulométrie plus fine, le pH final est alors 6,29. Les résultats obtenus et présentés sur la figure **IV-3** confirment donc le caractère légèrement acide de la coquille d'amande en accord avec les résultats obtenus lors de l'analyse IRTF. L'explication de cette légère baisse du pH vient du fait que la coquille d'amande contient des groupements phénoliques et des groupements carboxyliques en faible quantité. Ces groupements ont un caractère acide faible (voir tableau **III-2**).

Afin de mieux comprendre le mécanisme de fixation des cations Co^{2+} et Cu^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes, nous avons suivi l'évolution du pH dans des solutions métalliques ayant été en contact avec les grains de cette mouture de granulométries différentes. Pour cela, nous avons préparé deux solutions de mêmes concentrations 10^{-3} M. 100 ml de ces solutions sont mis en contact avec 1 gramme de mouture dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (vitesse d'agitation, température) jusqu'au pH d'équilibre. Pour le cas du cuivre nous avons enregistré une baisse de pH au cours du temps (fig. **IV-4**) alors qu'une légère hausse du pH est enregistrée pour le cas du cobalt (fig. **IV-5**). Toutefois, la différence entre le pH initial et le pH final n'est pas très significative.

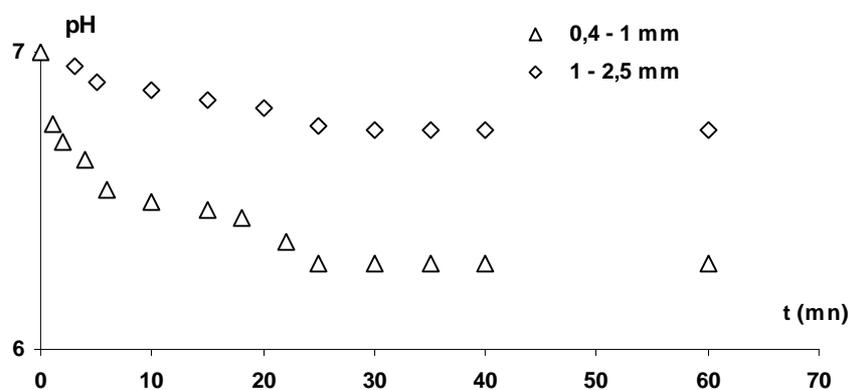


Figure IV-3 : Evolution en fonction du temps du pH de l'eau distillée mise en contact de moutures de coquilles d'amandes de granulométries différentes (10g de mouture par litre d'eau)

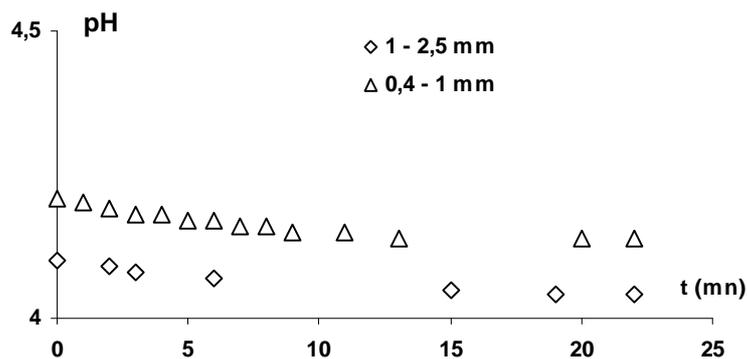


Figure IV-4 : Evolution en fonction du temps du pH de solutions de cuivre mises en contact de moutures de coquilles d'amandes de granulométries différentes (10 g de mouture par litre de solution)

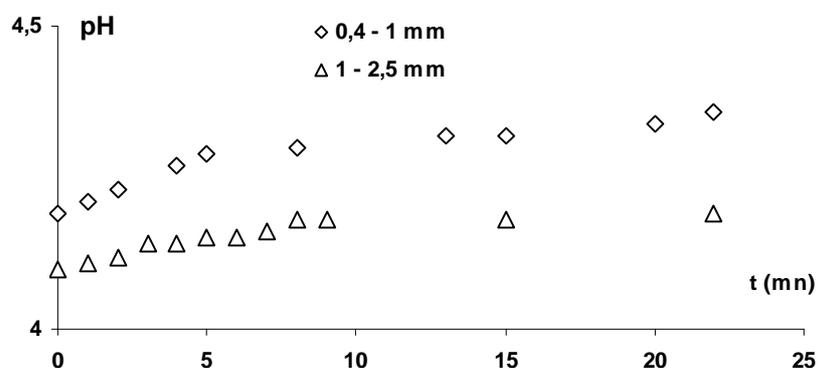


Figure IV-5 : Evolution en fonction du temps du pH de solutions de cobalt mises en contact de moutures de coquilles d'amandes de granulométries différentes (10 g de mouture par litre de solution)

2-Influence du pH sur le rendement de sorption

L'effet du pH sur le pourcentage d'adsorption des cations métalliques par les grains de mouture de coquilles d'amandes a été étudié dans les conditions suivantes : un gramme de cette mouture, de granulométrie 1 – 2,5 mm, est mis en contact avec 50 ml de solution métallique 10^{-3} M de cuivre et de cobalt durant une heure. Le choix de ces conditions opératoires s'est fait sur la base de travaux antérieurs [28,33]. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-6. Nous constatons d'après ces résultats que, le maximum d'adsorption des ions Cu^{2+} est atteint pour un pH initial de 4 et que pour le cas du cobalt le maximum d'adsorption correspond au pH initial 5.

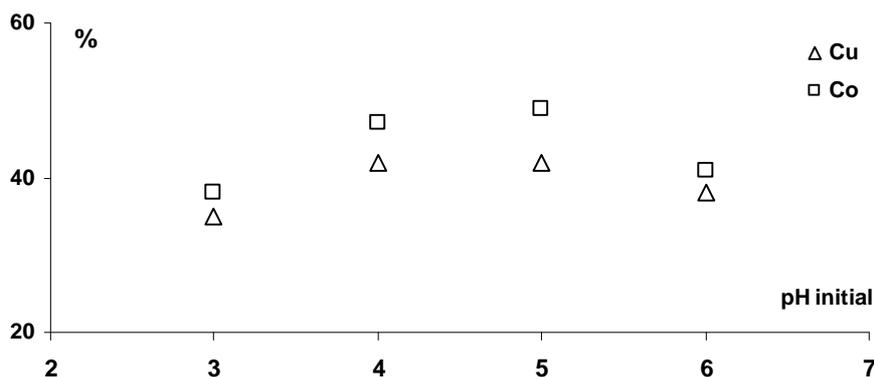


Figure IV-6 : Influence du pH initial sur le rendement de sorption sur la mouture de coquilles d'amandes. (20g/L (1 - 2,5 mm). 10^{-3} M. une heures d'agitation)

La structure de la coquille d'amande précédemment établie ainsi que l'ensemble des résultats obtenus par le spectre infrarouge, nous orientent vers les divers groupements fonctionnels pouvant intervenir lors du phénomène de sorption et qui sont essentiellement : hydroxyles et carboxyles. La surface associée à l'accumulation des cations métalliques est formée des deux sites réactifs chargés négativement et qui se complexent aux ions chargés positivement [26,33]. La présence de ces groupements offre dans certaines conditions du pH une véritable surface négative favorable à l'adsorption des cations métalliques. Lorsque le pH de la solution aqueuse est inférieur à une certaine valeur, en relation avec les p_k des fonctions de liaison, la forme protonée est favorisée (R-OH ou RCOOH) ; ce qui réduit la capacité d'adsorption à des niveaux presque nuls. On peut en déduire qu'à pH faible, les protons exercent un effet compétitif pour les sites de fixation [33]. Aussi, la zone de pH basique n'est pas favorable à l'adsorption car à ce niveau le métal précipite puis se dissout sous sa forme anionique (HCuO_2^- , CuO_2^{2-} ,...) qui est une forme incompatible avec les charges négatives présentes à la surface des grains de mouture de coquilles d'amandes.

3-Cinétique de sorption

La détermination de la cinétique de sorption se fait par l'évaluation de la concentration résiduelle en cations métalliques à intervalles réguliers tandis que l'équilibre de sorption est déterminé par la mesure de la concentration résiduelle à l'équilibre. Pour ce faire, des prélèvements ont été filtrés à l'aide de papier filtre avant d'être dosés par spectrophotométrie. Plusieurs concentrations initiales en cations métalliques ont été utilisées. La capacité de fixation (q) exprimée en mg de M^{2+} par gramme de fixateur est calculée par :

$$q = (C_i - C) \frac{V}{m} \tag{18}$$

Où :

C_i : concentration initiale au temps $t=0$ (mg/l).

C : concentration au temps t (mg/l).

V : volume de la solution (l)

m : masse du matériau fixateur introduit (g).

Le pH des solutions métalliques a été ajusté à 4 par ajout d'une solution diluée d'acide nitrique. Le rapport solide/liquide utilisé est 10g/l. La granulométrie utilisée est : 1 et 2,5 mm. Nous nous sommes d'abord intéressés à la cinétique de sorption afin de déterminer le temps d'équilibre. La figure **IV-7** montre que le rendement de fixation augmente au cours du temps pour atteindre un équilibre au bout de 60 minutes de contact. Par ailleurs, ce rendement est inversement proportionnel à la concentration initiale de la solution métallique.

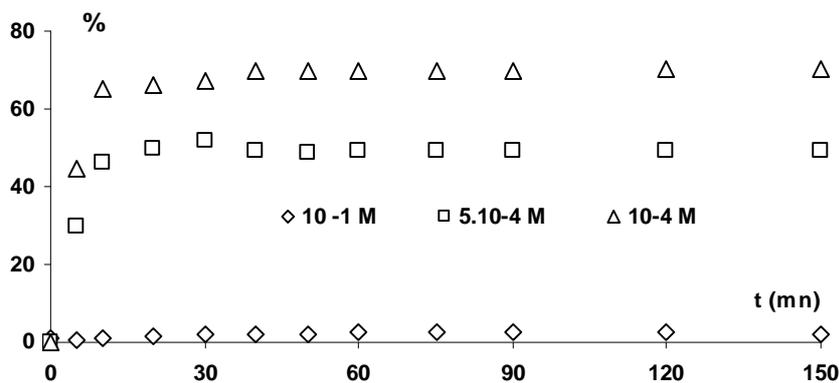


Figure IV-7 : Cinétique d'adsorption du cuivre sur la mouture de coquilles d'amandes (10g/L, 1-2,5 mm, pH4)

Ce résultat est en accord avec une étude menée par Yasemin B. (2007) [56] portant sur l'adsorption du Nickel, du cadmium et du plomb par les coquilles de noisette et d'amande. Dans le cas du cobalt, le processus d'adsorption est plus rapide. En effet après trente minutes l'équilibre de sorption est atteint. La figure **IV-8** illustre cette différence dans le cas de concentrations initiales égales à 10^{-4} M.

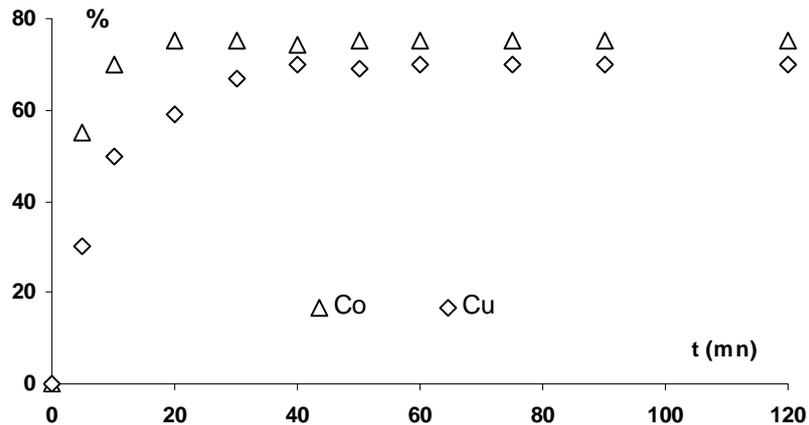


Figure IV-8 : comparaison entre les cinétiques de sorption du cuivre et du cobalt par les grains de mouture de coquilles d'amandes (10^{-4}M , 10g/L , $1-2,5\text{ mm}$, pH optimums)

Le modèle de LAGERGREN a été souvent utilisé dans l'adsorption des métaux lourds par des végétaux. L'équation de LAGERGREN a la forme suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_l}{2,3} t \tag{19}$$

où q_t est la quantité adsorbée (mg/g) au temps t (min), q_e la quantité adsorbée à l'équilibre et k_l la constante de proportionnalité (min^{-1}). Le tableau suivant montre les paramètres de ce modèle.

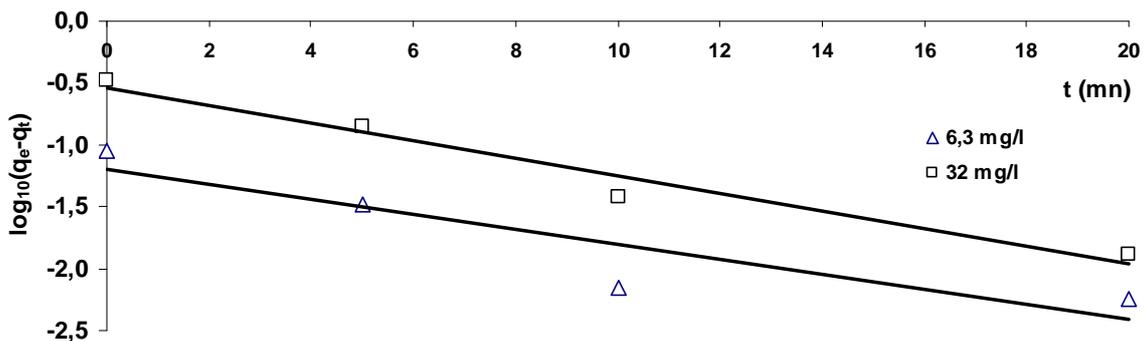


Figure IV-9 : Modèle de LAGERGREN pour la cinétique d'adsorption du cuivre sur les grains de mouture de coquilles d'amandes (10g/L , $1-2,5\text{ mm}$, $\text{pH}4$)

Tableau IV-1 : paramètres calculés du modèle de LAGERGREN pour l'adsorption des ions Cu^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes

C_i (mg/g)	q_e (mg/g)	k_l	R^2
32 (mg/L)	1,94	0,16	0,96
6,3 (mg/L)	1,18	0,13	0,82

4- Influence de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale des solutions métalliques sur le rendement de sorption a été étudiée. Le suivi de l'effet de la concentration a été effectué dans les conditions suivantes : rapport solide/liquide : 10g/L de granulométrie 1 – 2,5 mm, pH4 pour les ions Cu^{2+} et pH5 pour Co^{2+} , agitation : 325 M^{vt} /min, température : ambiante.

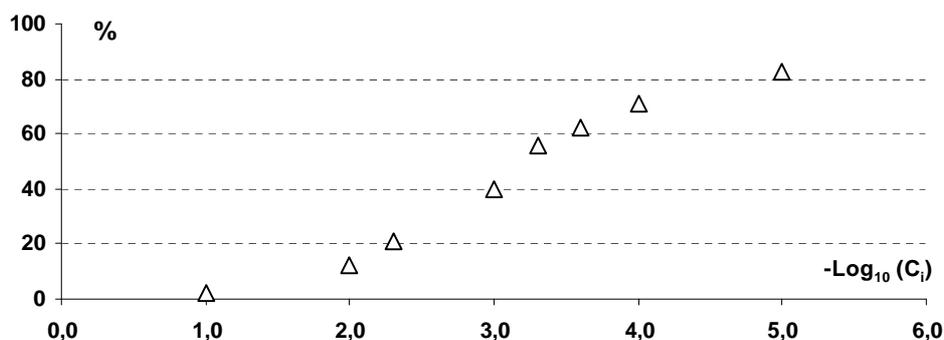


Figure IV-10 : Influence de la concentration initiale sur le % de sorption des ions Cu^{2+} sur mouture de coquilles d'amandes (10g/l;1-2,5 mm;pH4; C_i (mol/l);1 heure)

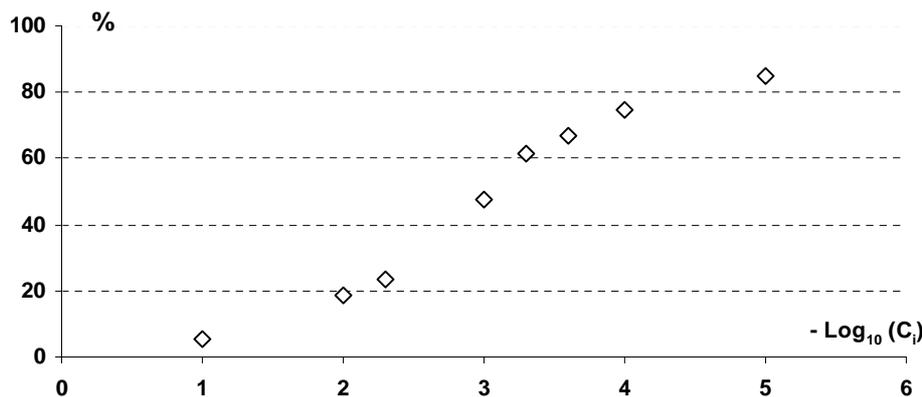


Figure IV-11 : Influence de la concentration initiale sur le % de sorption des ions Co^{2+} sur mouture de coquilles d'amandes (10g/l;1-2,5 mm;pH5; C_i (mol/l); 1 heure)

Nous constatons d'après les résultats obtenus que le pourcentage de Cu^{2+} retenu est médiocre pour des concentrations élevées 10^{-1} M et 10^{-2} . En revanche, le rendement de sorption est considérable pour des concentrations inférieures à 10^{-3} M atteignant des valeurs de l'ordre de 85 %.

5- Isothermes de sorption

L'établissement des isothermes de sorption nous permet de déduire les capacités maximales q_m d'adsorption des deux métaux par les grains de mouture de coquilles d'amandes pour pouvoir comparer l'affinité de la coquille d'amande vis-à-vis de ces métaux. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption étant déjà déterminé par les études cinétiques, nous avons mis en contact, à température ambiante et pH optimums, 0,5 g de mouture avec 50 ml de solution métallique de concentration variable entre 65 et 1 mg/l. La solution est ensuite filtrée et dosée par absorption atomique afin d'évaluer la quantité de métal en solution, notée C_e , en équilibre avec celle fixée sur la mouture de coquilles d'amandes. Les isothermes d'adsorption sont données en représentant la variation de q_m en fonction de C_e .

Nous dressons sur la figure **IV-12** les isothermes respectives des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture. Ces isothermes montrent une capacité maximale de l'ordre de 7,55 et de 7,25 mg par gramme de mouture de coquilles d'amandes respectivement pour le cobalt et le cuivre.

Nous avons porté sur les figures **IV-13**, **IV-14**, les transformées linéaires des équations de Langmuir et Freundlich pour le cas de la fixation des ions Cu^{2+} et sur les figures **IV-15** et **IV-16** les transformées linéaires des équations de Langmuir et Freundlich pour le cas de la fixation des ions Co^{2+} . Le tracé de C_e/Q_m en fonction de C_e montre des droites de

coefficients de régression inférieurs à 0,97 alors que le tracé de $\text{Log } Q_m$ en fonction de $\text{Log } C_e$ montre des droites de coefficients de régression supérieurs à 0,97 ceci confirme que l'équation de Freundlich fitte mieux les isothermes de sorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture de coquilles d'amandes. Les valeurs de la surface s notées dans le tableau IV-3 ont été calculées en tenant compte de la valeur de Q_m et celles des rayons ioniques des cations Cu^{2+} et Co^{2+} .

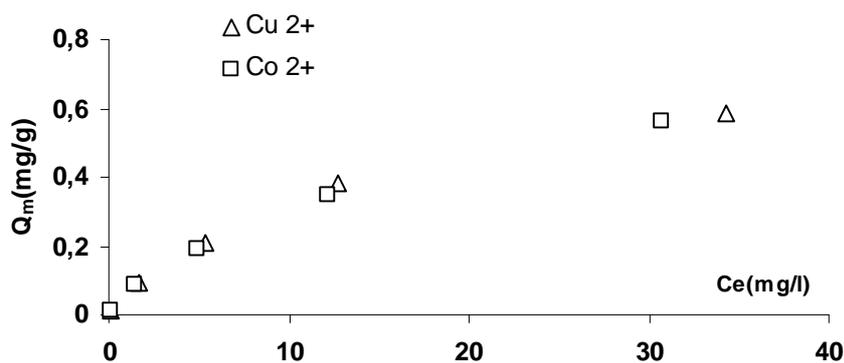


Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture de coquilles d'amandes (10g/l, 1-2,5 mm, température ambiante)

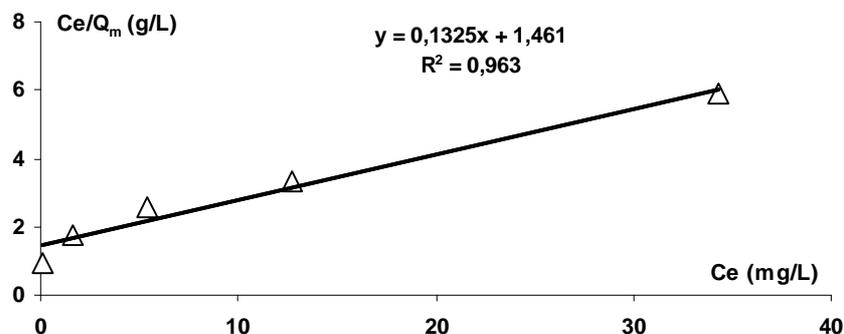


Figure IV.13 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du cuivre sur la mouture de coquilles d'amandes.

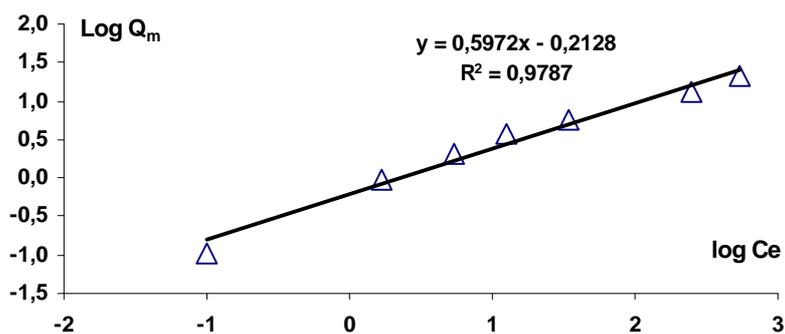


Figure IV-14 : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du cuivre sur la mouture de coquilles d'amandes.

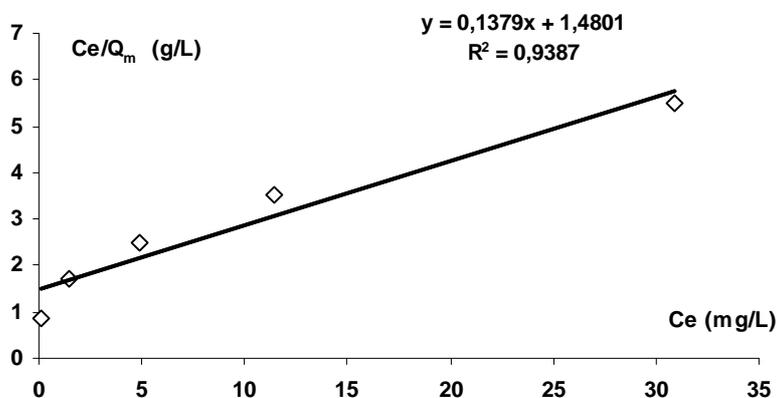


Figure IV-15 : Transformée linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du cobalt sur la mouture de coquilles d'amandes.

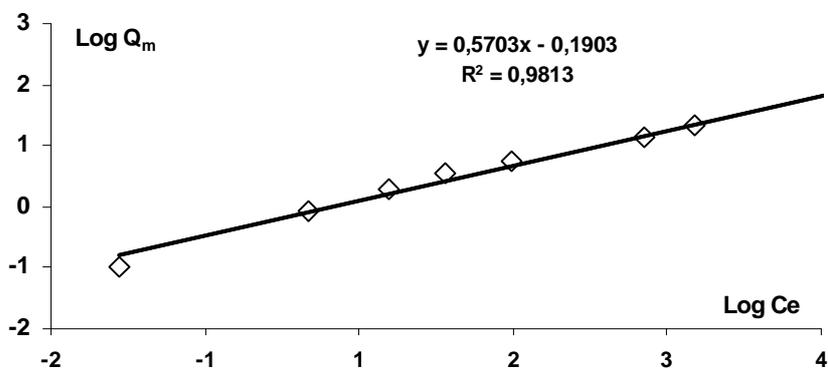


Figure IV-16 : Transformée linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du cobalt sur la mouture de coquilles d'amandes.

Tableau IV-2 : constantes de FREUNDLICH calculées et coefficient de corrélation pour la sorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur mouture de coquilles d’amandes.

	k	n	R²
Cuivre	0,612	1,674	0,97
cobalt	0,645	1,753	0,98

Tableau IV-3 : constantes de LANGMUIR calculées, surface de la monocouche et coefficient de corrélation pour la sorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur mouture de coquilles d’amandes.

	b (L/mg)	Q_m (mg/g)	S (m²/g)	R²
Cuivre	0,091	7,55	1,25	0,93
Cobalt	0,093	7,25	1,31	0,96

Tableau IV-4 : valeurs thermodynamiques (ΔG°) pour la sorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur mouture de coquilles d’amandes à température ambiante (T=27 °C).

	k (L/mol)	Ln k	$\Delta G^\circ = - RT \ln k$ (kJ/mol)
Cuivre	5763,06	8,66	- 21,60
Cobalt	5490,75	8,61	-21,48

D’après plusieurs auteurs [57] qui ont travaillé sur l’adsorption de cations divalents Ni, Cd et Pb sur la lignine, les isothermes d’adsorption sont de type I et vérifient les équations de Langmuir et Freundlich dans le domaine de concentrations inférieures à 1,5 mM.

On peut conclure d’après nos résultats expérimentaux que la capacité de sorption à l’équilibre de la mouture de coquilles d’amandes pour la granulométrie utilisée est faible mais néanmoins appréciable : 0,123 mmol/g et 0,114 mmol/g respectivement pour le cobalt et le cuivre. Ceci est en partie expliqué par la faible surface spécifique qui dans ce cas de l’ordre de 1 m²/g [57]. Lors des travaux de Bulut A. et al. (2008)[65] plusieurs surfaces spécifiques d’adsorbants végétaux ont été mesurées par la méthode B-E-T. Les valeurs mesurées sont inférieures à 1 m²/g : 0,19 ; 0,67 ; 0,83 m²/g respectivement pour les épiluchures de lentilles, de blé et de riz.

D'après les valeurs de ΔG° obtenue, on peut dire que l'adsorption du Cu^{2+} et Co^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes est de nature chimique et que le processus de sorption est spontané.

6- Effet du rapport solide/liquide

L'évolution du rendement de sorption pour différentes teneurs en matériau adsorbant a été étudiée dans les conditions suivantes : 50 ml solution métallique, de pH ajusté à 4 pour Cu^{2+} et 5 pour Co^{2+} , sont mis en contact avec 400 mg, 500 mg, 1 g, 1,5 g et 2 g de grains de mouture de coquilles d'amandes, de granulométrie 1-2,5 mm, durant une heure et à température ambiante.

D'après les figures **IV-17** et **IV-18**, on constate une augmentation du rendement d'adsorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} pour les faibles rapports solide/solution, 20g/l pour le cas du Cu^{2+} et 30 g/l pour le cas de Co^{2+} . L'augmentation des rendements de sorption est due à l'augmentation de la quantité de mouture en solution ce qui signifie une augmentation de surface de contact solide-solution et donc une augmentation du nombre de sites actifs. Toutefois, au delà de ces rapports optimums, le rendement de sorption baisse. Cette baisse s'explique par le fait que les grains de mouture ont tendance à s'agglomérer au lieu de se répartir de façon homogène dans la solution. Les conditions opératoires concernant le rapport solide/liquide optimum sont un compromis entre le rendement de décontamination et la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant [63].

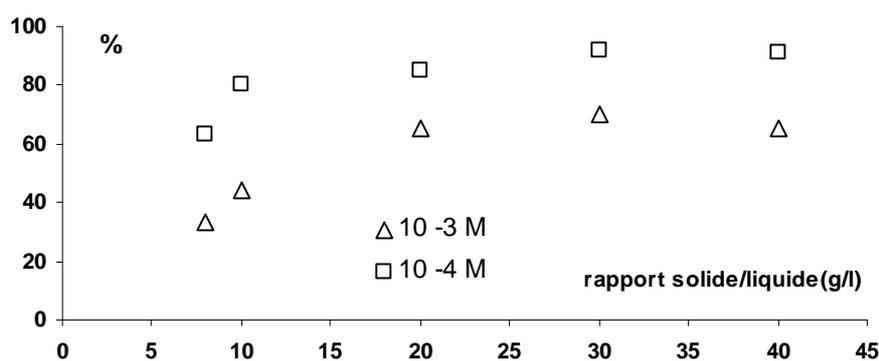


Figure IV-17: Influence du rapport solide/liquide sur le rendement d'adsorption des ions Co^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes pour différentes concentrations (pH5, 1 heure d'agitation, 1-2,5 mm)

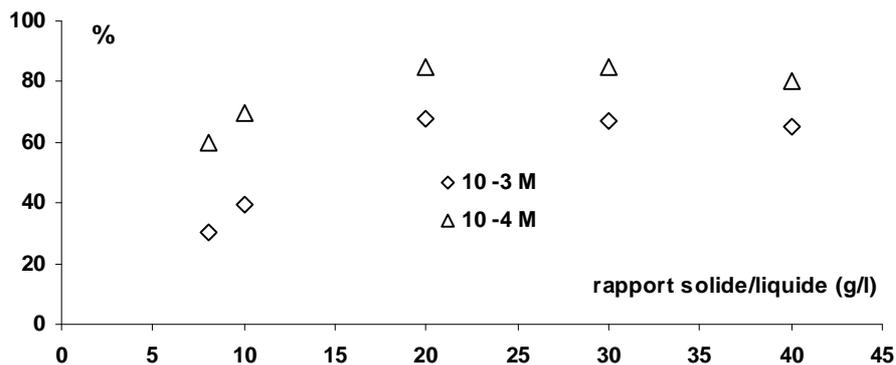


Figure IV-18 : Influence du rapport solide/liquide sur le rendement d'adsorption des ions Cu^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes pour différentes concentrations (pH4,1 heure d'agitation,1-2,5 mm)

7-Influence de la granulométrie

Afin de déterminer l'effet de la granulométrie sur le rendement d'adsorption, nous avons procédé comme suit : nous avons mis en contact, à température ambiante et pH ajustés aux optimums, pendant une heure, 0,75 mg de mouture avec 50 ml de solution métallique de concentration 10^{-3} M.

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure **IV-19**. L'augmentation du rendement d'adsorption est attribuée à l'augmentation de la surface spécifique qui augmente en passant d'une grosse granulométrie à une granulométrie plus fine.

La taille des particules affecte sensiblement le rendement de sorption. Ceci s'explique par la diffusion des cations à l'intérieur des grains. En effet, lorsque la taille des grains est petite, le transfert est favorisé de deux façons : il y a augmentation de la surface spécifique des grains et aussi une meilleure accessibilité aux sites actifs.

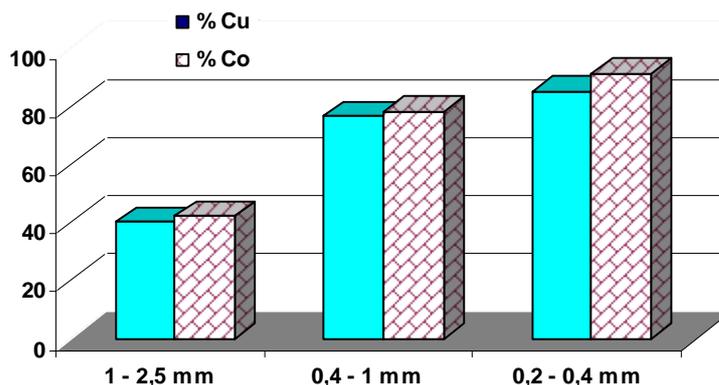


Figure IV-19 : influence de la granulométrie sur le rendement d'adsorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur la mouture de coquilles d'amandes ($25\text{g/l}, 10^{-3}\text{ M}$)

8-Essai de régénération de l'adsorbant

L'essai de sorption-désorption- régénération de l'adsorbant a été réalisé dans les conditions suivantes : 3 g de mouture de coquilles d'amandes de granulométrie 1-2,5 mm ont été mis en contact avec 200 ml d'une solution de Cu^{2+} de concentration initiale 5.10^{-3} M . Le pH initial est ajusté à 4,21. Après une heure d'agitation, un échantillon de la solution métallique est prélevé pour analyse et les grains de mouture sont récupérés par filtration et séchés. Le séchage s'est effectué tout d'abord dans une étuve à $60\text{ }^\circ\text{C}$ durant 2 heures puis à l'air libre pendant 24 heures à une température ambiante (entre 25 et $30\text{ }^\circ\text{C}$). Les grains sont ensuite traités par 200 ml d'une solution acide chlorhydrique de pH 0,5 durant une heure afin de désorber les cations métalliques Cu^{2+} . Un autre échantillon est aussi prélevé et dosé. Une nouvelle opération de séchage des grains de mouture est effectuée. Les grains récupérés sont réutilisés pour un autre essai de sorption dans les mêmes conditions que le premier. La masse des grains de mouture baisse à chaque essai de sorption ou de désorption. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **IV-5**.

Tableau IV-5 : adsorption –désorption -régénération de la coquille d'amande

Essai	C_e (mg/L)	q_e (mg/ g)	% sorption	$q_{\text{desorbée}}$ (mg/ g)	% désorption
1 ^{er}	226,69	8,17	35,1	6,5	79,55
2 ^{eme}	244,73	6,97	29,9	5,45	78,19

D'après les résultats présentés dans le tableau **IV-5**, on constate que la capacité de sorption des grains de mouture baisse lors du deuxième essai de sorption mais elle est néanmoins proche de sa première performance. Cela peut s'expliquer en partie par la perte de sites d'adsorption lors du premier essai du fait des substances hydrosolubles contenues dans la

coquille d'amande. Cet essai a permis de vérifier la possibilité de désorber les cations Cu^{2+} par l'emploi d'une solution acide.

9- Sorption simultanée du cuivre et du cobalt

L'étude de la sorption simultanée du cuivre et du cobalt par la mouture de coquille d'amande a été menée dans les conditions opératoires suivantes : 1g de mouture de coquilles d'amandes est agité dans 50 ml de solution 10^{-2} M. La figure **IV-20** montre clairement l'affinité de la coquille d'amande pour les ions Co^{2+} au lieu de Cu^{2+} . Considérant ces résultats, on ne peut pas conclure à une synergie. En effet, comparativement aux résultats obtenus lors de la sorption séparée des cations Co^{2+} et Cu^{2+} , on constate que le rendement de sorption du cobalt augmente alors que celui du cuivre baisse.

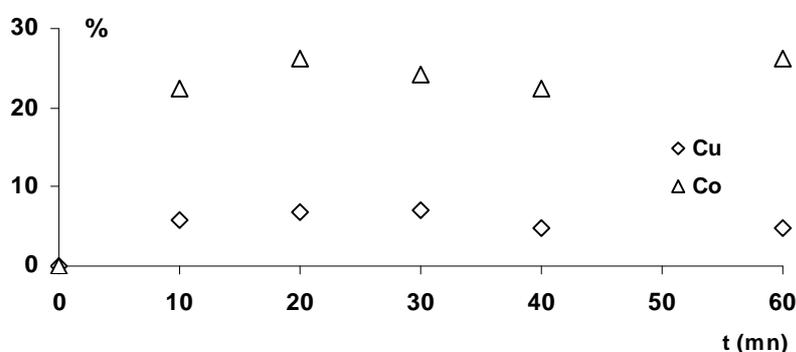


Figure IV-20 : Evolution en fonction du temps du % d'adsorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture de coquilles d'amandes ($20\text{g/l}, 10^{-2}$ M)

II - Sorption sur mouture de coquilles d'amandes en mode colonne

1-Influence du débit

Différents débits ont été testés pour l'étude de la sorption des cations Cu^{2+} par la mouture de coquilles d'amandes. Des échantillons de la solution de volume V (ml) sont régulièrement prélevés pour évaluer la concentration en cations métalliques à la sortie de la colonne. La figure **IV-21** illustre les résultats obtenus pour la sorption du cuivre pour deux débits différents. On constate que le faible débit favorise l'adsorption de cations métalliques. La granulométrie utilisée (1 – 2,5 mm) explique en partie le faible taux de rétention observé.

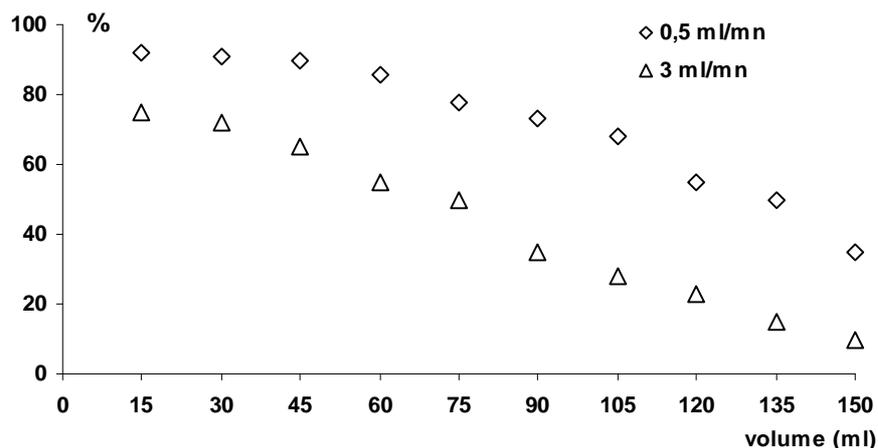


Figure IV-21 : Evolution du % de sorption de Cu^{2+} en fonction du volume ayant traversé le lit de mouture de coquilles d'amandes (3g (1-2,5 mm), 10^{-3} M, $\text{pH}_i=4,1$)

2-Influence de la concentration initiale

Nous avons évalué la quantité de cuivre fixée par gramme de mouture de coquilles d'amandes de la manière suivante : 180 ml de solution de Cu^{2+} concentration (10^{-4} M et 10^{-3} M) et de pH4 traversent 3 g de mouture avec un débit moyen de 3 ml/mn. 180 ml est un volume choisi en se basant sur les résultats antérieurs (figure **IV-21**). D'après l'allure des courbes de la figure **IV-22**, on remarque l'existence de deux paliers. L'explication qui pourrait être apportée à ce profil d'adsorption est la suivante : il y a d'abord formation d'une monocouche à la surface des grains puis il y a formation d'une multicouche et condensation du métal à l'intérieur des pores. Les figures **IV-23** et **IV-24** présentent l'influence de la concentration initiale sur le taux de décontamination.

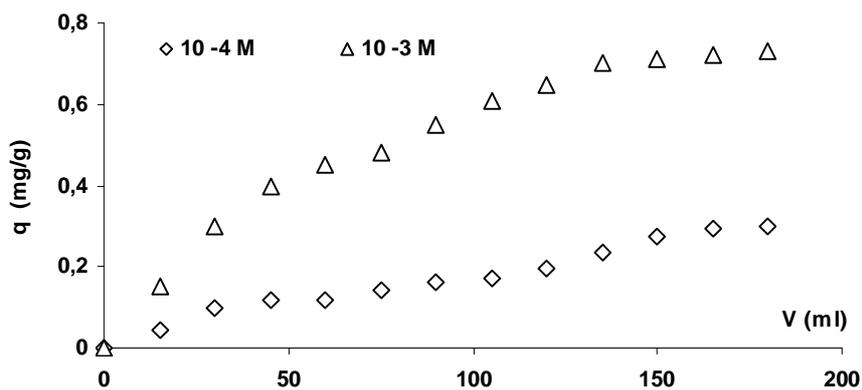


Figure IV-22: Profil d'adsorption du cuivre par le lit de mouture de coquilles d'amandes (3ml/mn,3g,pH_i=4)

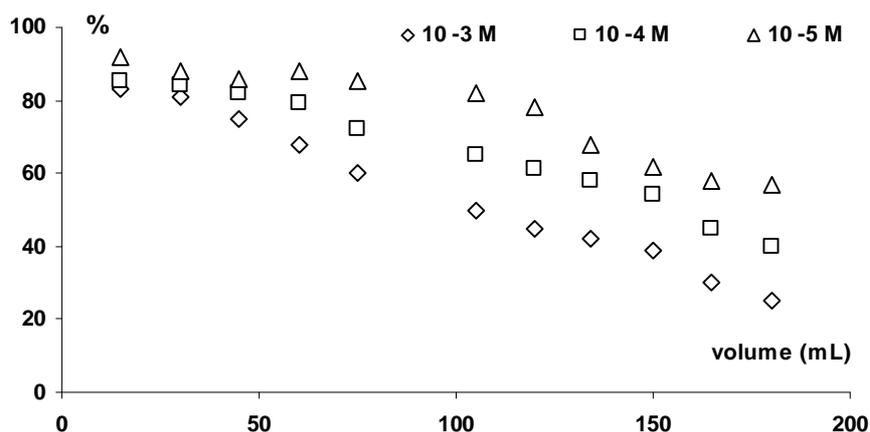


Figure IV-23 : Evolution du taux de Co^{2+} adsorbé en fonction du volume ayant traversé le lit de mouture de coquilles d'amandes (3g (0,4-1 mm), pH5, 3 mL/min)

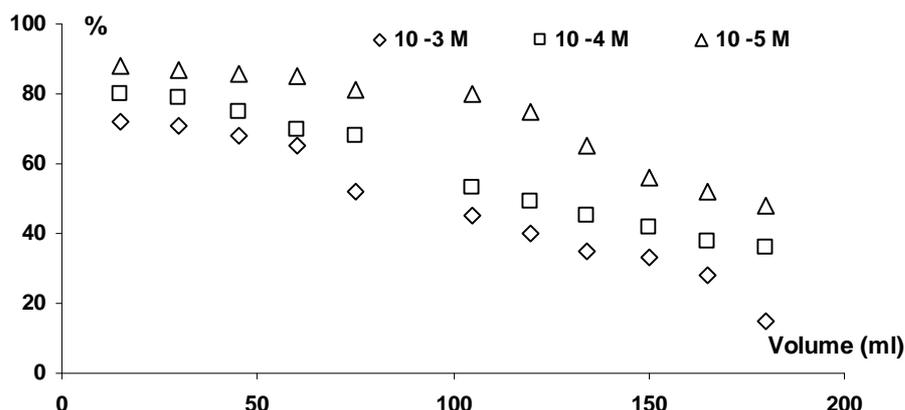


Figure IV-24 : Evolution du % de Cu^{2+} adsorbé en fonction du volume ayant traversé le lit de mouture de coquilles d'amandes (3g (0,4-1 mm); $\text{pH}_i=4,08$; 3 ml/mn)

3-Influence de la granulométrie

L'étude de l'influence de la granulométrie en mode colonne a été réalisée dans les conditions suivantes : 100 ml de solution contenant 1 mmol de cuivre ont traversé la colonne avec un débit moyen de 3 ml/ mn. La quantité de mouture de coquilles d'amandes choisie est de 5 g. D'après les résultats obtenus (fig. **IV-25**), on constate que le rendement de fixation de Cu^{2+} est inversement proportionnel à la taille des grains d'amande : 26 % pour G_1 et 39 % pour G_2 ; ce qui pourrait s'expliquer en partie par la surface spécifique des grains de mouture en contact avec la solution métallique. La quantité d'adsorption par gramme passe de 3,30 mg/g à 4,95 mg/g en diminuant la taille des grains. L'utilisation d'une granulométrie plus fine pour améliorer le rendement d'adsorption s'est avérée infructueuse en raison des pertes de charge occasionnées par la poudre.

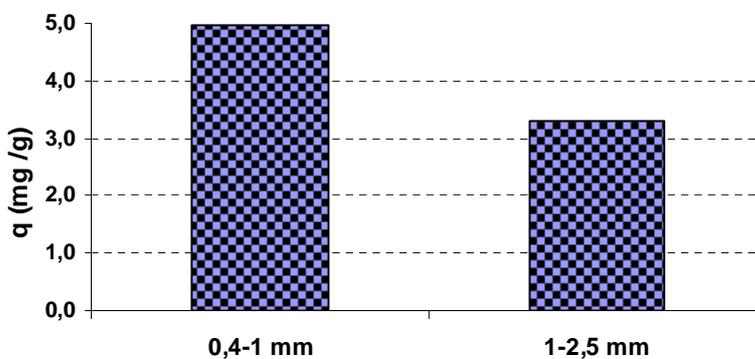


Figure IV-25 : Influence de la granulométrie sur la quantité de Cu^{2+} adsorbée par gramme de mouture de coquilles d'amandes pour différentes granulométries (3g,3ml/mn, $\text{pH}_4,10^{-3}\text{M}$)

4- Effet de la quantité de mouture sur le rendement de sorption

La capacité d'adsorption maximale atteinte par gramme d'adsorbant, en mode colonne, est faible comparée à celle obtenue en batch. Un tel fait a été déjà signalé par plusieurs auteurs qui ont travaillé sur la fixation des ions métalliques en mode batch ou continu [26, 28, 29]. Les figures IV-26 et IV-27 suivantes représentent la variation du pourcentage de cations fixé en mode colonne par l'adsorbant. Un volume de 100 ml de solution, contenant 2,5 mmol de cations divalents Cu^{2+} et Co^{2+} , ont traversé la colonne. Le débit moyen est de 3mL/min. La masse des grains de, granulométrie 0,4 -1 mm, a été variée de 1 g à 5g de mouture de coquille d'amande. Le pH initial a été ajusté à 4. Nous constatons que même si le rendement de fixation des cations métalliques augmente proportionnellement à l'augmentation de la masse d'adsorbant, la quantité fixée par unité de masse diminue. Comparativement au mode batch, le mode colonne est légèrement moins efficace : on atteint le même taux de sorption avec pratiquement le double de la quantité de mouture de coquille d'amande et ce avec une granulométrie plus petite dans le cas du mode colonne.

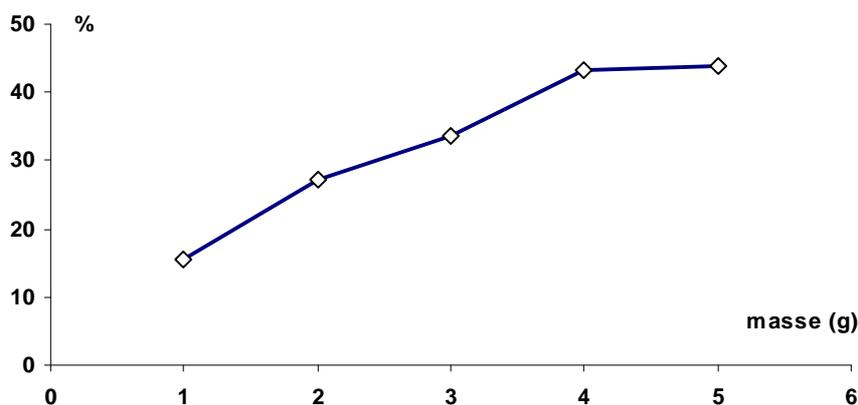


Figure IV-26 : influence de la quantité de mouture de la coquille d'amande sur le % de sorption de Co^{2+} (3ml/mn;pH4;0,4-1 mm; 10^{-3}M)

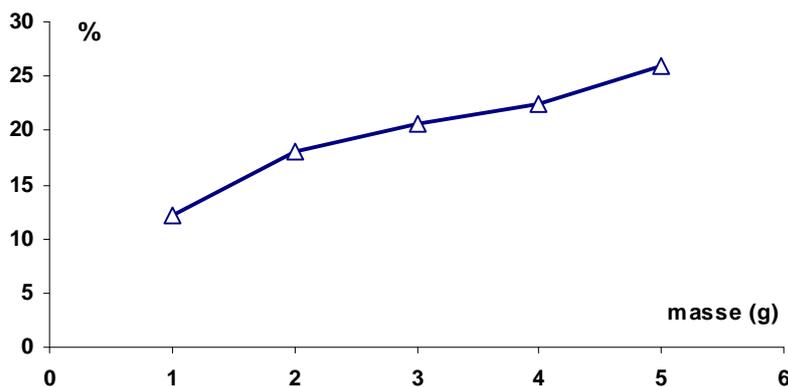


Figure IV-27 : influence de la quantité de mouture de la coquille d'amande sur le % de sorption du Cu^{2+} (3ml/mn; pH5; 0,4-1mm; 10^{-3}M)

III - Sorption sur les poudres d'apatites

Des études menées en batch et sur colonne ont montré l'efficacité des apatites à décontaminer des solutions métalliques aqueuses [35, 49, 50, 51]. Notre part de travail expérimental consistera à évaluer la capacité de sorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} par les poudres d'apatite synthétique et naturelle que nous avons caractérisé auparavant. Les expériences sont conduites en batch et sur colonne.

Au préalable, les poudres d'apatites sont tamisées sous courant d'eau. Les fractions retenues sont : 0,1 -0.3 mm pour l'apatite naturelle et 0,1 et 0,2 mm pour l'apatite synthétique.

L'étude en batch et sur colonne sont conduites de la même manière que pour le cas des moutures de coquilles d'amandes afin de dresser une comparaison entre l'efficacité des apatites et des moutures de coquilles d'amandes.

Les expériences de fixation ont été réalisées à température ambiante, avec des concentrations initiales des solutions métalliques variant de 10^{-5} à 10^{-1} M à pH5.

Le choix des paramètres opératoires (rapport solide/liquide, pH, temps de contact ...etc.) est motivé par les résultats des travaux antérieurs effectués sur la fixation des métaux lourds par des hydroxyapatites [35, 49, 50,51]. De nombreux travaux ont été réalisés sur le piégeage des métaux lourds par des apatites avec des rapports solide/liquide qui varient de 0,5 à 2 g/L [50, 51, 52].

De plus le choix du pH est imposé par les conditions de précipitation des hydroxydes des deux métaux à 25°C et des conditions théoriques de solubilité des hydroxyapatites : en effet les hydroxyapatites deviennent très solubles à des pH inférieurs à 3 [51,65].

1- Sorption en batch

Les expériences sont menées en mode batch selon un protocole expérimental identique à celui utilisé pour les moutures de coquilles d'amandes.

Nous nous sommes d'abord intéressés à la cinétique de sorption afin de déterminer le temps d'équilibre nécessaire pour atteindre un maximum de rétention en cations Cu^{2+} ou Co^{2+} par les deux apatites.

Les résultats fournis par la figure **IV-28** montrent que la capacité des apatites est de loin supérieure à celle des moutures de coquilles d'amande. Pour une concentration initiale de 10^{-3} M on atteint un taux de décontamination en Cu^{2+} de 93% dans le cas de l'apatite synthétique tandis qu'avec la mouture de coquilles d'amande on atteint 40% (voir figure **IV-10**).

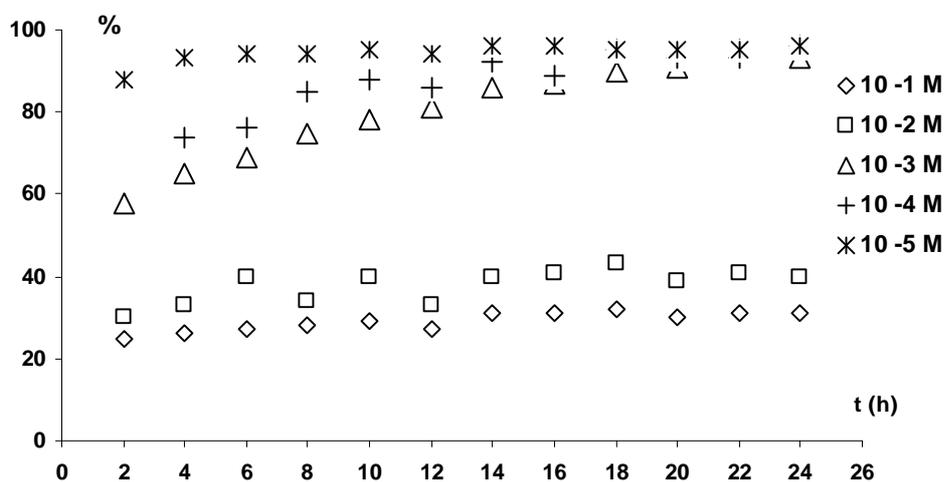


Figure IV-28 : cinétique de sorption de Cu^{2+} sur la poudre d'apatite synthétique (température ambiante, pH5, rapport solide/liquide 1g/l)

Afin d'évaluer l'effet du rapport solide/liquide sur le taux de rétention en cations Cu^{2+} et Co^{2+} par les deux apatites, nous avons conduit une série d'expériences **pour 24 h de contact** et une concentration initiale de 10^{-3} M. Les résultats fournis par les figures **IV-29** et **IV-30** montrent que le rapport solide/liquide optimale se situe autour de **1 g** d'apatite par litre de solution.

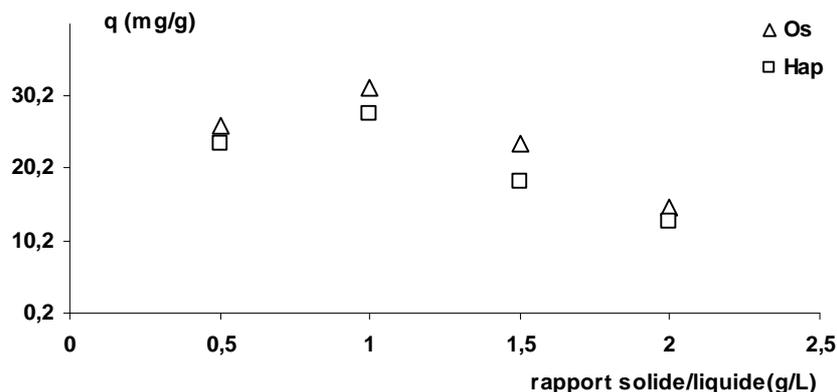


Figure IV-29 : Evolution de la quantité de Co^{2+} fixée par les grains d'apatite en fonction du rapport solide/liquide (mode batch, 10^{-3}M , pH5, 24 heures)

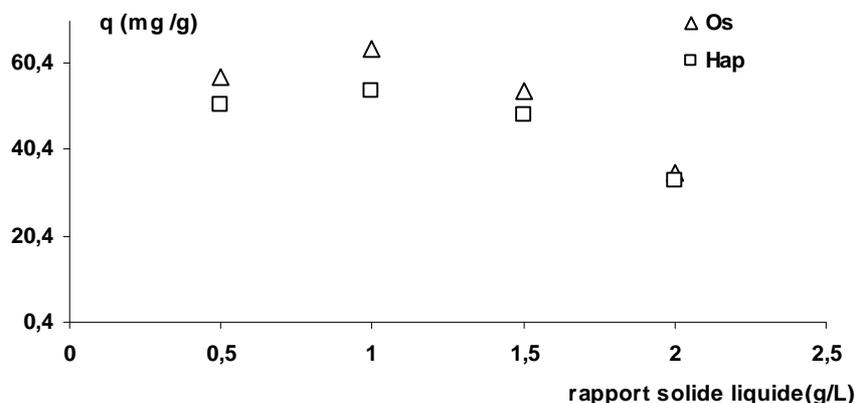


Figure IV-30 : Evolution de la quantité de Cu^{2+} fixée par les grains d'apatite en fonction du rapport solide/liquide (mode batch, 10^{-3}M , pH5, 24 heures)

Dimović S. et al. [69] ont utilisé de la poudre d'os de bovins pour décontaminer des solutions aqueuses chargées en ions Co^{2+} . Leurs résultats montrent, qu'en mode batch, la capacité maximale de cette poudre à fixer les ions Co^{2+} est de 0,495 mmol/g pour 24 heures de contact à pH 8. Par ailleurs, ils ont déduit que le mécanisme de sorption est essentiellement un échange d'ions entre les ions Co^{2+} et Ca^{2+} de cette apatite naturelle.

Des expériences menées par plusieurs auteurs [34, 35,50] sur la sorption de cations métalliques divalents sur des poudres d'apatite montrent un ordre d'affinité suivant : $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn}, \text{Co}$. Cet ordre a été expliqué sur la base des valeurs du rayon et de l'électronégativité de ces ions comparativement à celles de l'ion Ca^{2+} . En effet, les ions qui s'adsorbent le mieux sur le cristal d'hydroxyapatite sont ceux qui ont un rayon compris entre

0,7 et 1,3 Å (rayon du site II du calcium dans le cristal d'hydroxyapatite) et une électronégativité supérieur à 1,5 (voir tableaux I-2 et I-3).

Il faut signaler que la calcination entraîne une chute de la quantité des ions piégés dans la structure de l'hydroxyapatite. En effet, comme l'ont montré plusieurs auteurs, la calcination provoque une densification de la matrice avec une chute de surface spécifique et donc une diminution de la porosité intra particulaire [69].

2- Sorption sur colonne

Des essais de sorption sur colonne n'ont été effectués que sur l'apatite naturelle (os de canards) à cause de l'insuffisance de la quantité d'apatite synthétique dont nous disposons. Un volume de 180 ml de solution de concentration 10^{-3} M traverse la colonne avec un débit moyen de 3 ml/mn. Les figures IV- 31 et IV-32 représentent la variation du taux de piégeage des cations métalliques en fonction de la masse de poudre utilisée.

En comparant les capacités de décontamination, en mode colonne, des grains de coquilles d'amandes (figures IV-26 et IV-27) et de poudre d'apatite naturelle (figures IV-31 et IV-32), on constate que l'apatite est de loin plus efficace. A titre d'illustration, pour Co^{2+} , on obtient 33,2% d'adsorption sur 3 grammes de mouture de coquilles d'amandes contre 70,1% sur autant d'apatite alors que pour Cu^{2+} , on obtient 20,64% et 83% d'adsorption respectivement sur la mouture de coquilles d'amandes et la poudre d'apatite.

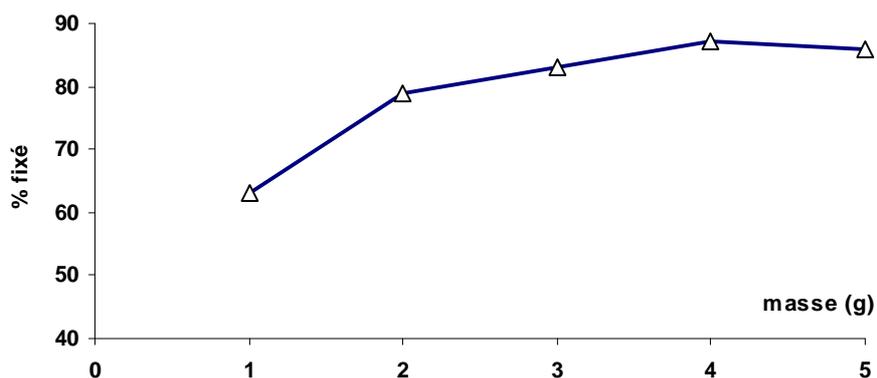


Figure IV-31: Evolution du % de Cu^{2+} fixé par la poudre d'apatite naturelle en fonction de la masse d'apatite introduite initialement (3ml/mn, 180ml, 10^{-3} M, pH5)

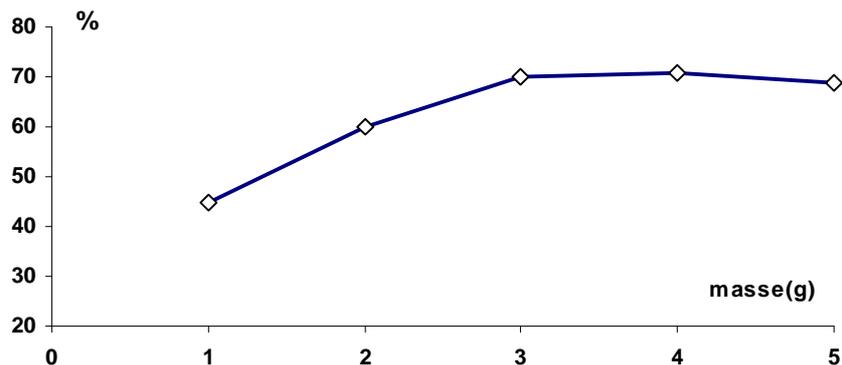


Figure IV-32: Evolution du % de Co^{2+} fixé par la poudre d'apatite naturelle en fonction de la masse d'apatite introduite initialement (3ml/mn, 180ml, 10^{-3} M, pH5)

A titre comparatif, nous avons réalisé une série d'expériences de fixation des ions Cu^{2+} sur les trois matériaux : mouture de coquilles d'amandes, poudre d'apatite naturelle et poudre d'apatite synthétique et ce pour une concentration initiale de 10^{-3} mole/L. Les rendements de sorption comparatifs sont fournis par la figure **IV-33**.

Les résultats de la figure **IV-33** montrent que les poudres d'apatite naturelle ou synthétique sont plus efficaces pour décontaminer des solutions aqueuses contenant initialement 10^{-3} mole de Cu^{2+} par litre de solution

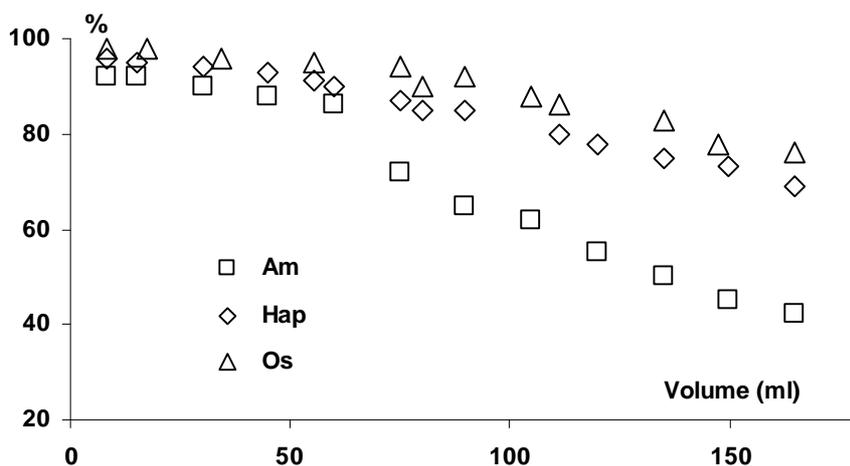


Figure IV-33: Evolution du pourcentage de Cu^{2+} adsorbé en fonction du volume de solution percolant le lit de poudre d'apatite ou de mouture de coquilles d'amandes (10^{-3} M; 3g de poudre; 2,5 ml/mn; température ambiante)

IV – Interprétation des mécanismes de sorption des ions Cu^{2+} et Co^{2+} sur les matériaux étudiés

La microscopie électronique à balayage équipée de sondes EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique d'analyse élémentaire et de caractérisation chimique d'un échantillon de matière basée sur les interactions rayonnement-matière. Elles permettent de déterminer la composition chimique d'un échantillon en le bombardant avec un flux d'électrons, et en analysant les rayons X émis. C'est une technique relativement rapide.

Des échantillons de mouture de coquilles d'amande ayant été mis en contact avec des solutions d'ions Cu^{2+} et Co^{2+} ont été soumis à l'analyse. L'analyse a permis de mettre en évidence la fixation de ces cations par les grains des moutures de coquilles d'amande.

Les figures **IV-34** et **IV-35** présentent les résultats de ces analyses. Les spectres EDS révèlent un taux de présence relativement élevé des cations étudiés ce qui confirme une interaction de surface entre ces cations métalliques et le matériau organique. Le processus de sorption est spontané et endothermique. Les énergies mises en jeu lors de la fixation de ces métaux par la coquille d'amande sont élevées : 21,60 kJ/mol pour le cuivre et 21,48 kJ/mol pour le cobalt. On conclut que dans le cas de la fixation des cations Co^{2+} et Cu^{2+} par la coquille d'amande, il y a transfert ou mise en commun d'électrons. Ceci suggère une véritable réaction de surface entre des sites actifs et les cations métalliques.

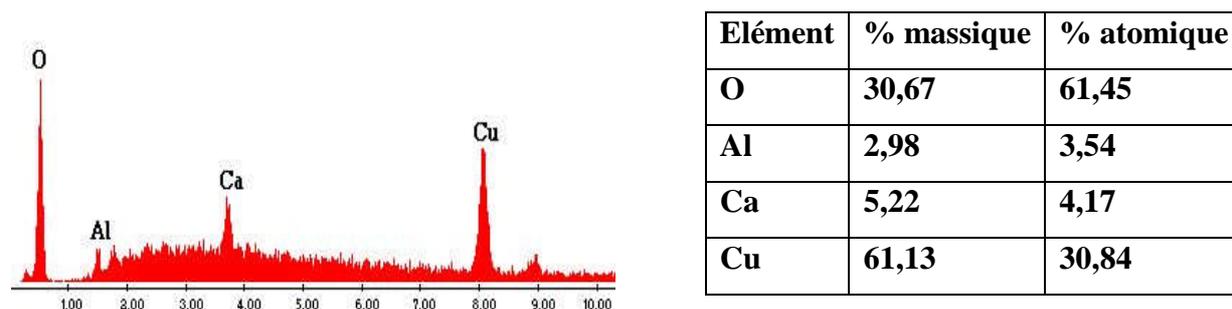


Figure IV-34 : Spectre EDS des grains de mouture de coquilles d'amandes après fixation du cuivre (à gauche). Quantification des pics (à droite).

Elément	% massique	% atomique
---------	------------	------------

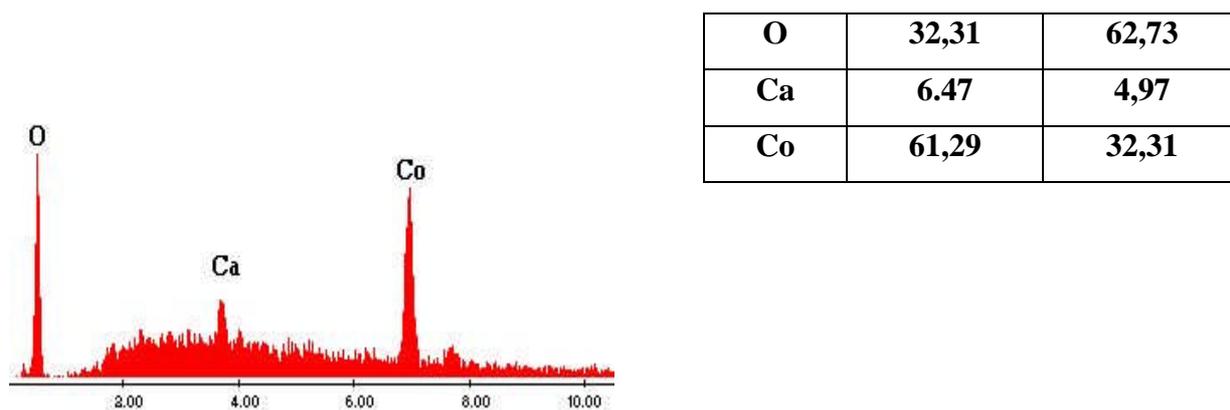


Figure IV-35 : Spectre EDS des grains de mouture de coquilles d’amandes après fixation du cobalt (à gauche). Quantification des pics (à droite).

L’analyse IRTF réalisée sur des grains de mouture de coquilles d’amandes mis en contact avec des solutions métalliques révèle que la bande correspondant au groupement OH est moins large avec une transmittance plus grande (absorbance plus faible) d’où réduction des sites OH libres ou liés probablement ayant participé à fixer les cations métalliques (Fig. IV-36).

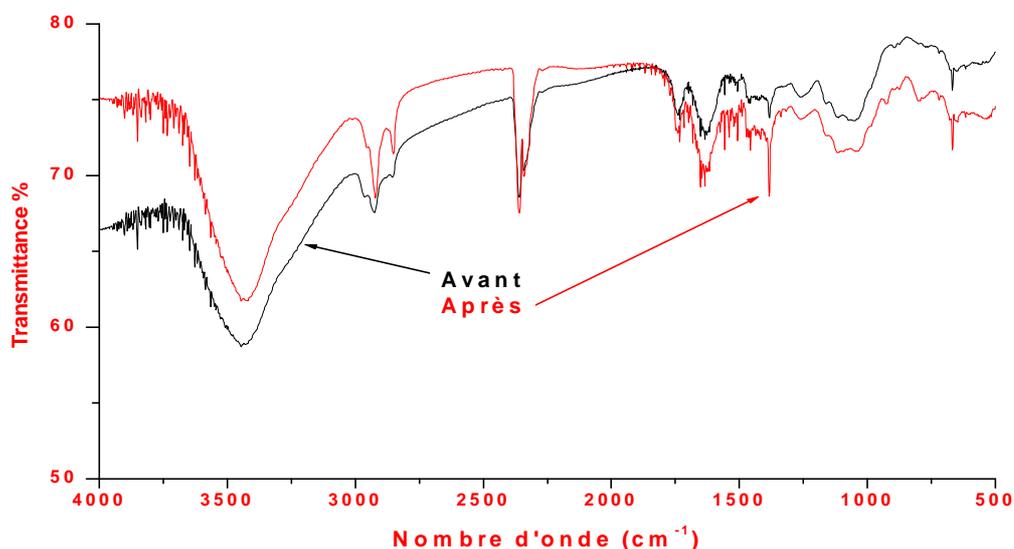


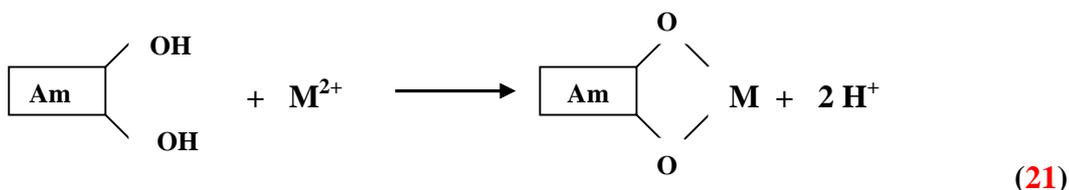
Figure IV-36 : spectres IRTF des grains de mouture de coquilles d’amandes avant et après fixation des cations métalliques.

Le mécanisme de fixation des cations divalents Co^{2+} et Cu^{2+} sur la surface des grains de mouture de coquilles d'amandes peut s'expliquer par l'un ou plusieurs des processus suivants [70] :

- La diminution du pH initial de la solution aqueuse induit celui de la capacité d'adsorption atteignant une valeur nulle pour des pH proches de l'unité. Pour des valeurs de pH faibles ($\text{pH} < 2$) il ya protonation excessive de la surface de l'adsorbant ; cela conduit à une forte diminution de l'adsorption d'ions métalliques. Les ions H^+ peuvent être considérés comme concurrents des ions libres cuivre et cobalt pour les sites de sorption. Au delà de pH 3, il y a de plus en plus de sites déprotonés. L'adsorption peut s'expliquer par la fixation sur des sites acides (phénoliques ou carboxyliques) déprotonés. En effet, les surfaces ayant des sites chargés ont la possibilité de fixer des contre-ions (avec une charge opposée à celle de la surface). La surface de l'adsorbant dépend de sa composition chimique et du pH de la solution en contact avec l'adsorbant conformément au schéma réactionnel suivant :



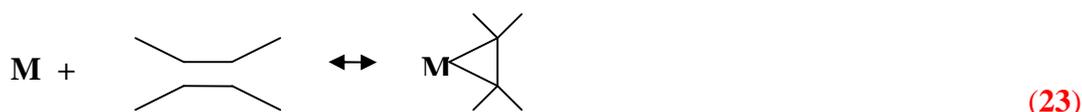
- Fixation sur deux sites acides proches (phénoliques ou carboxyliques) avec libération de deux ions H^+ [56] :



- Fixation sur des atomes oxygène donneurs de doublets électroniques de l'orbital p non liante vers l'orbitale d vacante du métal :



- Fixation sur des ligands accepteurs avec retour π des orbitales d pleines vers les orbitales antiliantes du ligand :



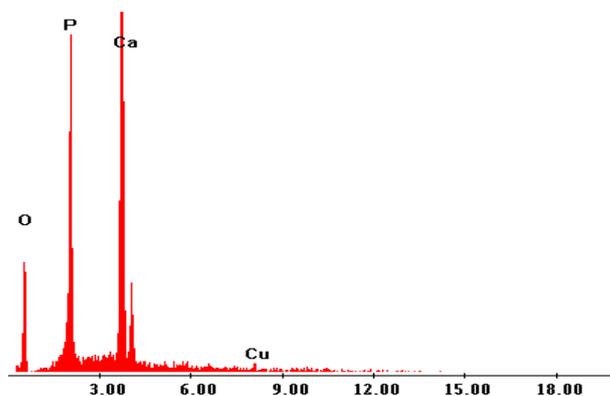
- Formation de complexes entre les cations métalliques et la matrice adsorbante.

Pour le cas des apatites, nous avons caractérisé des échantillons des grains de ces apatites ayant été mis en contact avec des solutions métalliques en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) équipée de sondes EDS et la diffraction des rayons X (DRX).

Les figures **IV-37** et **IV-38** montrent un taux de présence relativement faible des cations Cu^{2+} et Co^{2+} ceci peut être dû au phénomène d'échange d'ions entre ces cations et l'ion Ca^{2+} de l'apatite.

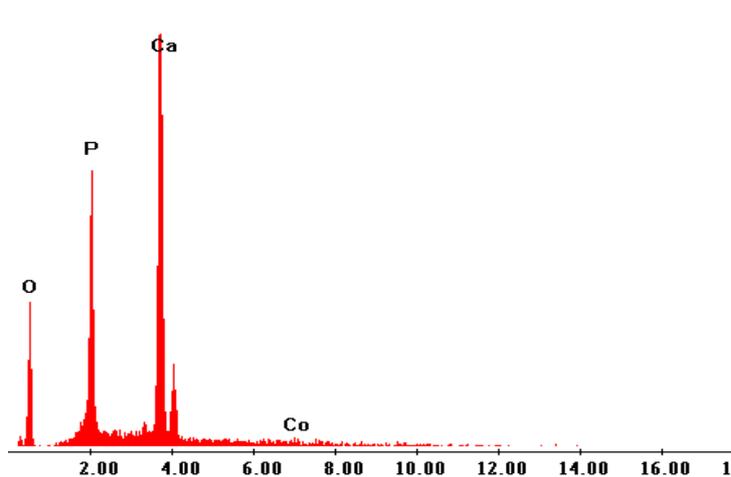
Dans une étude récente portant sur la fixation des cations Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} par des hydroxyapatites, il a été établi par microanalyse électronique que les cations étudiés pénétraient en profondeur dans la structure cristalline [45,51]. Les cations Cu^{2+} peuvent diffuser 800 μm de la surface de l'échantillon. Les cations Cu^{2+} diffusent, à travers la structure de l'apatite, mieux que les cations Co^{2+} parce que leur taille est plus petite.

D'après les figures obtenues par la superposition de spectres DRX des apatites avant et après contact avec des solutions de Cu^{2+} ou Co^{2+} (Figures **IV-39** et **IV-40**), nous pouvons déduire que la structure de ces apatites ne change pas lors de la sorption de ces cations. En effet ce sont les mêmes familles de plans qui diffractent, ce qui confirme que la fixation des cations divalents sur le matériau peut s'expliquer par un échange d'ions entre Ca^{2+} et les ions Cu^{2+} et Co^{2+} .



Elément	%massique	%atomique
O	23,49	42,44
P	16,34	15,25
Ca	56,1	40,46
Cu	4,08	1,86

Figure IV-37 : Spectre EDS de l'apatite synthétique après contact avec Cu^{2+} .



O	30,42	50,98
P	15,66	13,56
Ca	51,08	34,17
Co	2,84	1,29

Figure IV-38 : Spectre EDS de l'apatite synthétique après contact avec Co^{2+} .

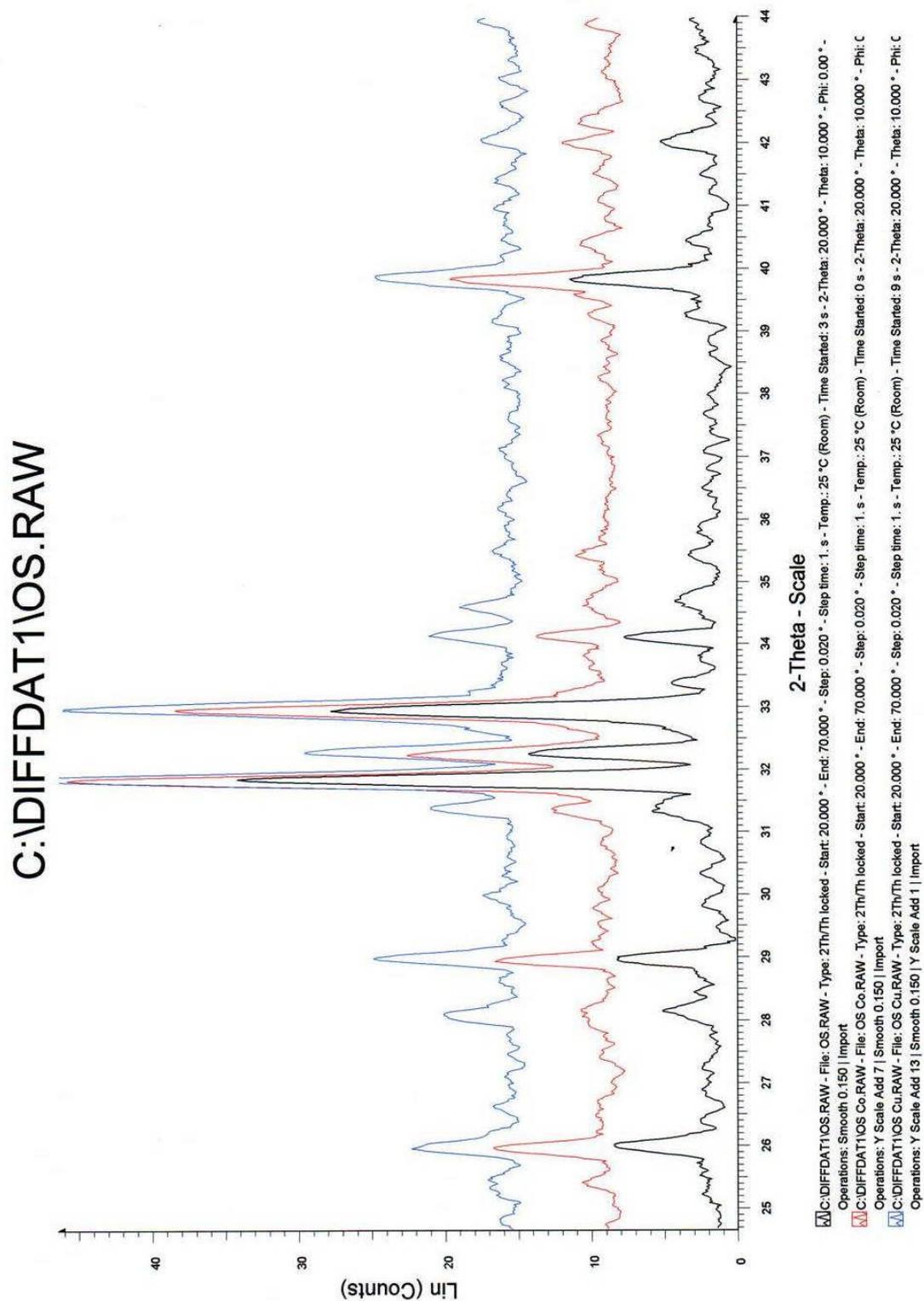


Figure IV-39 : Spectres DRX superposés de l'apatite naturelle (en bas), de l'apatite naturelle après contact avec Cu^{2+} (en haut) et après contact avec Co^{2+} (au milieu)

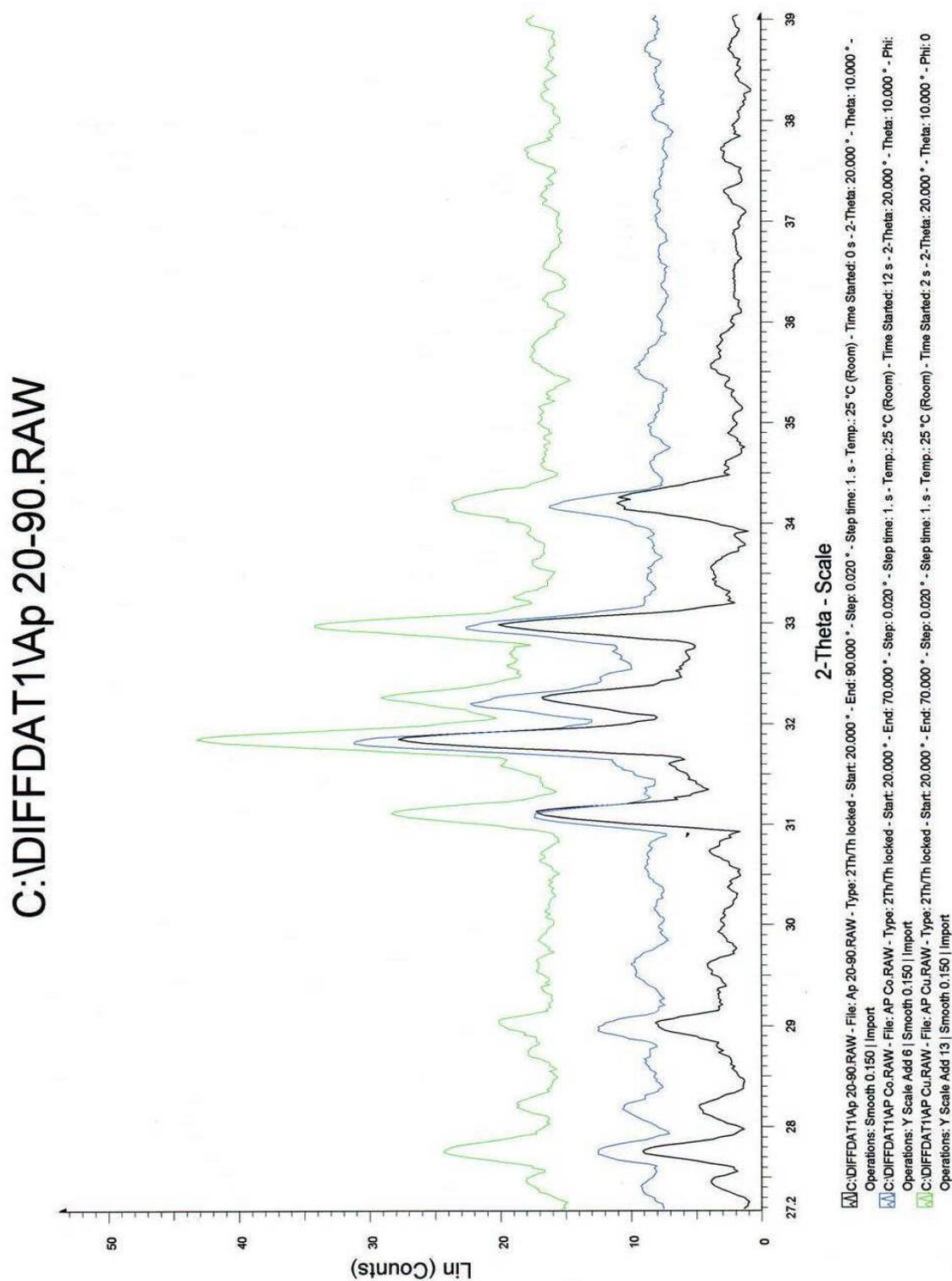


Figure IV-40 : Spectres DRX superposés de l'apatite synthétique (en bas), de l'apatite synthétique après fixation de Cu^{2+} (en haut) et après fixation de Co^{2+} (au milieu).

V- Essai de décontamination d'un effluent industriel

1-Echantillonnage

Après avoir étudié l'efficacité des matériaux utilisés pour la fixation de métaux lourds dans des solutions synthétiques, nous allons présenter les résultats de décontamination de deux effluents industriels E1 et E2 issus des bains de traitement de l'Entreprise Nationale des Industries Electroménager (E.N.I.E.M) située à Oued-Aissi dans la wilaya de Tizi-Ouzou. Il s'agit d'échantillons d'effluents industriels traités, prélevés à la sortie de la station de neutralisation, et destinés à être déversés directement dans la nature (Oued Sebaou).

Au préalable, ces deux effluents ont été d'abord décantés et filtrés pour les débarrasser des impuretés solides qu'ils contiennent. Par la suite une mesure du pH de chacun d'eux a été effectuée à l'aide d'un pH-mètre. Les résultats des ces mesures sont regroupés dans le tableau **IV-6**. L'effluent E1 est légèrement acide tandis que l'effluent E2 est légèrement basique. Ces valeurs de pH suggèrent la présence majoritaire des éléments chrome et Zinc dans ces deux effluents. Le Tableau **IV-7** présente le résultat du dosage du chrome et du zinc dans ces deux effluents.

En se référant aux normes de rejets industriels arrêtées le 26/04/2006 par le gouvernement Algérien concernant le chrome et le zinc, nous pouvons conclure que les valeurs enregistrées pour ces deux éléments dans les deux effluents sont conformes aux normes de rejets [17].

Tableau IV-6 : Caractéristiques des effluents analysés

E1	E2
pH = 6,12	pH = 7,20
MES : 200 mg/L	MES : 30 mg/l
Couleur rouille	Aspect : trouble

Tableau IV-7 : Concentration des éléments majoritaires (Cr et Zn) dans les effluents industriels avant les essais de sorption.

	Zinc ($\mu\text{g/L}$)	Chrome total ($\mu\text{g/L}$)
E1	3500	120
E2	2750	90

2- Essais de décontamination des deux effluents

En mode batch, nous avons travaillé avec un volume d'effluent de 50 ml mis en contact, pendant 2 heures sous une agitation constante (325 rpm), avec 1,5 g de poudre d'apatite ou 0,5 g de poudre de mouture de coquilles d'amandes.

En mode colonne, nous avons adopté les mêmes conditions opératoires utilisées pour les solutions synthétiques de cobalt et cuivre.

Nous présentons sur les tableaux **IV-8** et **IV-9** les valeurs des concentrations résiduelles des rejets E1 et E2 en Zn et Cr après contact avec les trois matériaux : grains de mouture de coquilles d'amandes (Am), grains d'apatite naturelle (Apat.Nat.) et grains d'apatite synthétique (Apat.Syn.) et ce pour les modes colonne et batch

En comparant les valeurs du tableau **IV-7** à celles des tableaux **IV-8** et **IV-9**, nous déduisons qu'il y'a eu effectivement réduction de la quantité de chrome, et du zinc par fixation sur les trois matériaux. La variation sur le taux de réduction constatée d'un matériau à l'autre peut être due à la composition initiale de chaque effluent ainsi qu'à d'autres phénomènes que nous n'avons pu mettre en évidence à travers ces quelques essais de décontamination.

Tableau IV-8 : Résultats des essais de sorption du chrome total

(Valeurs : concentrations résiduelles en $\mu\text{g/l}$)

Mode batch		
	E1	E2
Coq. Am.	30,4	20,0
Apat. Nat.	13,0	10,5
Apat.Syn.	17,1	9,6
Mode colonne		
Am	35	2,1
Apat. Nat.	20	2,2
Apat. Syn.	23	26,2

Tableau IV-9 : Résultats des essais de sorption du zinc
(Valeurs : concentrations résiduelles en $\mu\text{g/l}$)

Mode batch		
	E1	E2
Coq.Am.	1200	1155
Apat. Nat.	845	749
Apat.Syn.	775	650
Mode colonne		
Coq.Am.	1112	1037
Apat. Nat.	976	1025
Apat.Syn.	800	931

Conclusion

Les différentes analyses effectuées sur les apatites après contact avec des solutions métalliques nous amènent à conclure que le processus de piégeage des cations métalliques par ces apatites se fait essentiellement par échange d'ions entre Ca^{2+} des apatites avec les ions divalents Ca^{2+} et Co^{2+} présents dans la solution. Les cations Ca^{2+} et Co^{2+} diffusent à l'intérieur des apatites lentement : le temps d'équilibre avoisine 24 heures. Il s'agit d'un processus au cours duquel les cations Cu^{2+} diffusent mieux que les cations Co^{2+} à cause de leur petite taille .

Dans le cas de la mouture de coquilles d'amandes, le processus de fixation des cations étudiés est plus rapide. La surface de la coquille d'amande réagit avec les cations métalliques Co^{2+} et Cu^{2+} selon un processus chimique spontané. Il y a probablement interactions entre les groupements OH et COOH et les cations métalliques. Les conditions optimales pour la fixation des cations étudiés par les grains de mouture de coquilles d'amandes ont été déterminées.

Des rendements de sorption supérieurs sont atteints, dans le cas de la mouture de coquille d'amande, avec le mode batch comparativement mode colonne ; ceci est probablement dû au temps de contact solide-solution

La capacité de sorption des apatites est de loin supérieure à celle de la mouture des coquilles d'amandes. Les apatites retiennent mieux les ions Cu^{2+} que les ions Co^{2+} contrairement à la mouture de coquille d'amande qui adsorbe plus de cobalt que de cuivre.

Conclusion Générale

L'objectif de notre travail est la valorisation d'une biomasse morte à savoir la coquille d'amande (endocarpe) et d'une apatite naturelle (les os de canard), d'évaluer et de comparer leurs performances dans l'élimination du cuivre et du cobalt des solutions aqueuses. Nous nous sommes également intéressés aux capacités de sorption d'une apatite synthétisée au laboratoire par la méthode conventionnelle (précipitation).

Deux modes de sorption ont été utilisés : le mode batch et le mode colonne. Plusieurs paramètres influençant la capacité de sorption tels que le pH, la concentration initiale, le rapport solide/liquide,... ont été examinés.

En premier lieu, nous avons étudié la composition chimique et les propriétés structurales de chacun des matériaux utilisés.

Dans le cas de la coquille d'amande, les principaux groupements chimiques en présence ont été identifiés par analyse infrarouge : il s'agit des groupements hydroxyles, éthers et carboxyles avec cependant la prédominance des groupements hydroxyles. L'analyse thermique effectuée sur une la coquille d'amande a confirmé qu'elle est essentiellement constituée de lignines. Le diffractogramme effectué sur la coquille d'amande prouve qu'elle n'est pas une structure cristalline. Nous avons mis en évidence les polyphénols hydrosolubles lors du contact solution-mouture de coquilles d'amandes. Nous avons procédé à un lavage de la mouture de coquilles d'amandes avant chaque essai de sorption pour atténuer au maximum l'effet gênant des polyphénols lors du dosage des cations métalliques Cu^{2+} et Co^{2+} par spectrophotométrie UV. Visible.

Les pH 4 et pH5 sont les optimums choisis respectivement pour la sorption du cuivre et du cobalt. Ce pH est un compromis entre la forme libre des ions Cu^{2+} et Co^{2+} , la disponibilité maximale des sites anioniques (R-O^- et R-COO^-). Nous avons élucidé l'influence de certains paramètres opératoires sur le rendement de fixation chaque matériau, en effet des taux de sorption de l'ordre de 90 % sont atteints. Nous avons également montré que la désorption-régénération des grains de mouture de coquilles d'amandes est possible.

Nous avons constaté que les modèles de LANGMUIR et de FREUNDLICH décrivent bien les isothermes d'adsorption de Cu^{2+} et Co^{2+} sur les grains de mouture de coquilles d'amandes. Les valeurs des énergies (ΔG°) mises en jeu, dans le cas de la sorption par la coquille d'amande, suggèrent que le processus de sorption est endothermique. Ceci signifie qu'un apport énergétique est un facteur qui peut faciliter l'interaction solution-solide en augmentant l'agitation des particules et donc la diffusion de celles-ci. Ceci dit, d'autres mécanismes peuvent aussi intervenir dans la fixation de ces cations métalliques.

Concernant les apatites, le spectre IRTF met en évidence la présence des groupements phosphates et hydroxyyles. L'analyse par diffraction des rayons X confirme que les deux apatites sont bien cristallisées. Elles sont constituées essentiellement d'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ qui cristallise dans un système hexagonale compact.

Pour les apatites, le pH des solutions métalliques doit être supérieur à 3 parce qu'elles sont stables.

L'analyse d'effluents industriels (eaux de rejets de l'entreprise nationale des industries électroménagers) a montré qu'ils sont chargés en métaux lourds et toxiques. Les essais de sorption effectués sur ces rejets prouvent que les matériaux que nous avons utilisés ont réduits avec efficacité la quantité de zinc et de Chrome dans ces effluents.

Les matériaux utilisés ont prouvés leurs capacités à fixer les cations Cu^{2+} et Co^{2+} .

Ce travail a cependant permis d'appréhender les mécanismes de sorption et a apporté certaines réponses sur les potentialités de l'adsorbant organique et inorganique. La capacité de sorption de la coquille d'amande est relativement faible comparée aux apatites. Un traitement chimique peut être apporté dans le but d'améliorer la capacité d'adsorption des grains de mouture de coquilles d'amandes. Cette étude, non exhaustive, se doit d'être approfondie dans le but d'une meilleure approche des phénomènes de rétention dans des milieux plus complexes tels que ceux caractérisant les effluents industriels et les milieux biologiques. Cette contribution peut être considérée comme un socle pour une étude plus approfondie tenant compte de tous les paramètres.

Annexes

Annexe I : Dosage des polyphénols totaux

Une fois mise en contact avec l'eau, la mouture de coquilles d'amandes libère des substances hydrosolubles que sont les composés phénoliques. On appelle composés phénoliques les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique. Les dérivés polyhydroxylés sont appelés polyphénols. Ces composés phénoliques troublent la solution métallique, en lui donnant une coloration brunâtre, et rend le dosage des cations métalliques difficile dans le domaine du visible. Il est donc impératif de prendre en compte l'absorbance due à ces composés sachant que la quantité de ces substances hydrosolubles libérées augmente avec le temps de contact, ce qui s'explique par les phénomènes de diffusion de ces substances à travers la structure de la coquille d'amande. Ces composés peuvent être extraits par différents solvant tels que l'eau, le méthanol, l'acetonitrile, l'acétone, l'acétate d'éthyle et ce à une température ambiante.

Afin de quantifier ces composés phénoliques dans la solution aqueuse, un protocole expérimental permettant le dosage de composés phénoliques a été suivi. Le dosage des polyphénols totaux se fait par la méthode décrite en 1965 par SINGLETON et ROSSI. Ceci consiste à oxyder les composés phénoliques par le réactif de Folin-Ciocalteu (de couleur jaune) qui est un mélange de deux acides, l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{23}$) et l'acide phosphomolybdique ($H_3PMo_{12}O_{23}$), qui sont réduits en un mélange d'oxydes bleu de tungstène (W_8O_{23}) et molybdène (Mo_8O_{23}).

Le mélange réactionnel utilisé pour mettre en évidence la présence des polyphénols est le suivant :

- 0,5 ml de la solution de la coquille d'amande avec l'eau distillée.
- 10 ml d'eau distillée.
- 0.5 ml de réactif de FOLIN (liquide jaune).
- 1 ml d'une solution saturée de carbonate de sodium qui est obtenue comme suit : on dissout 35 grammes de Na_2CO_3 anhydre dans 100 ml d'eau distillée à température comprise entre 70 et 80 °C. On laisse refroidir pendant une nuit, on rajoute du Na_2CO_3 jusqu'à formation d'un dépôt puis on filtre la solution obtenue.

A température ambiante et après une demi-heure, le mélange réactionnel se colore en bleu. Le dosage peut s'effectuer à la longueur d'onde $\lambda=750$ nm.

La courbe d'étalonnage (figure A-1) a été établie en utilisant l'acide gallique. Les dosages ont été effectués à la température ambiante.

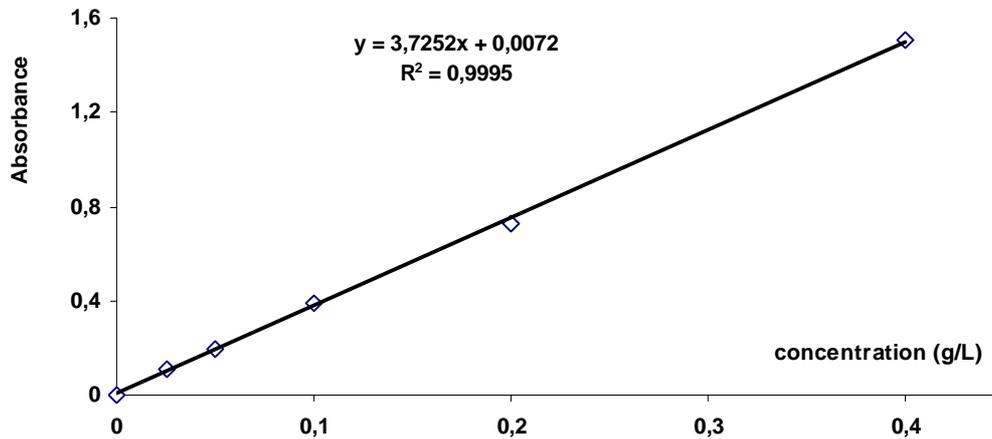


Figure A-1: Dosage des polyphenols totaux

Annexe II : Dosage des cations métalliques

- Dosage en solution aqueuse

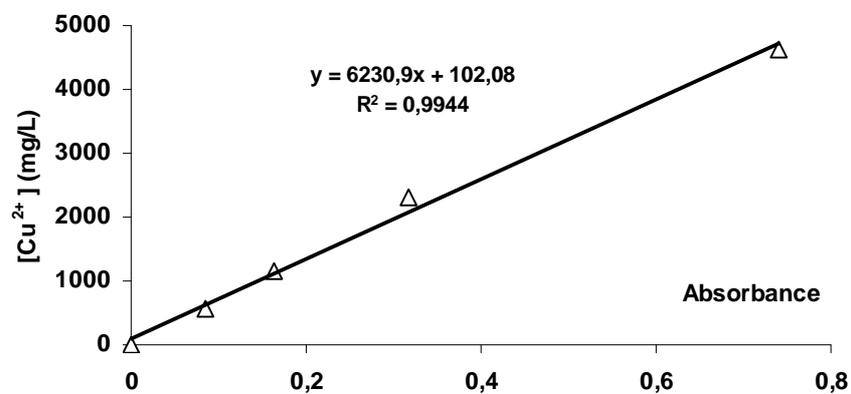


Figure A-2: courbe d'étalonnage des ions Cu²⁺ en solution aqueuse

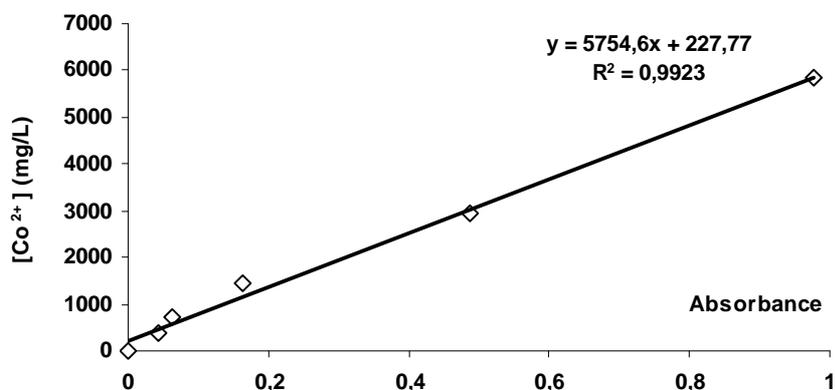


Figure A-3: Courbe d'étalonnage des ions Co^{2+} en solution aqueuse

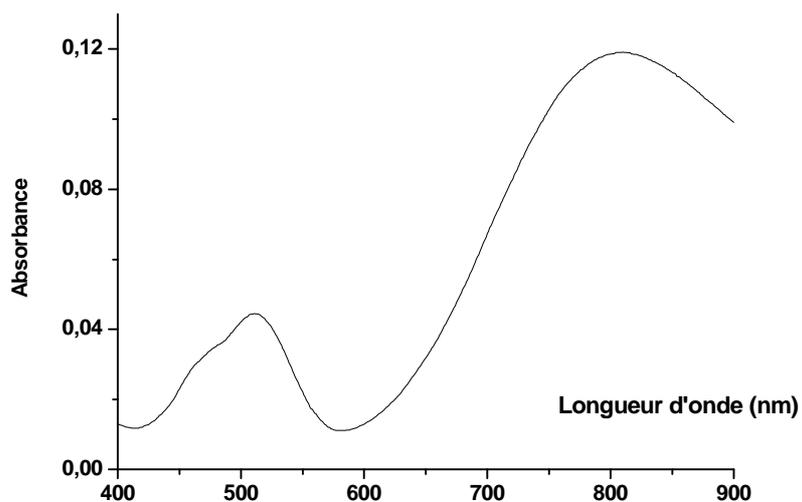


Figure A-4 : Spectre d'absorption des cations Co^{2+} et Cu^{2+} (en solution aqueuse)

- **Dosage des complexes métalliques dans le chloroforme [71]**

Pour des solutions métalliques diluées (concentration inférieure à 10^{-3} M), il devient nécessaire de complexer le cation métallique avant de le doser. La dithizone est utilisée pour la microanalyse des métaux. Les complexes métalliques de la dithizone (HDZ) sont solubles dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. La dithizone possède deux formes : forme cétonique et forme éolique (voir figure A-5). La forme cétonique est stable dans une solution acide. La forme éolique est stable dans une solution alcaline. Le pKa du

couple acide/base de la dithizone est égale à 3,8. La préparation de la solution de dithizone se fait comme suit :

- dissoudre 20 mg de HDZ dans 100 ml de CHCl_3
- filtrer la solution
- ajouter 100 ml d'une solution de NH_3 0.2N
- agiter dans une ampoule à décanter puis séparer.

La dithizone se trouve dans la phase aqueuse.

- ajouter 100mL de CHCl_3 et acidifier par ajout de HCl .
- agiter

La dithizone se trouve dans la phase organique

- ajouter 100 ml d'eau distillée
- agiter, séparer puis filtrer.
- garder à l'abri de la lumière

La préparation du complexe métallique se fait comme suit :

- 20 ml de solution métallique
- ajuster le pH (entre 2 et 3)
- 20 ml de solution de dithizone (coloration verte)
- agiter énergiquement durant 3 min
- récupérer la phase organique contenant le complexe métallique (coloration violette)
- Doser le complexe métallique.



Figure A-5 : formes énolique et cétonique de la dithizone



Figure A-6 : formes des complexes métalliques

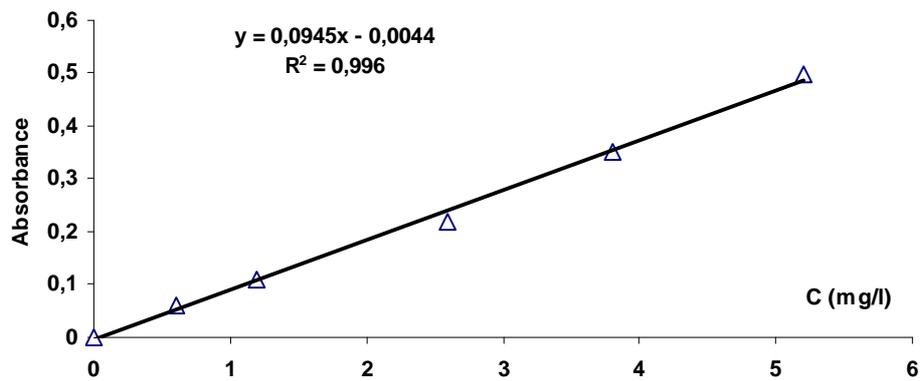


Figure A-7 : Courbe d'étalonnage du dithizonate du cuivre (550 nm)

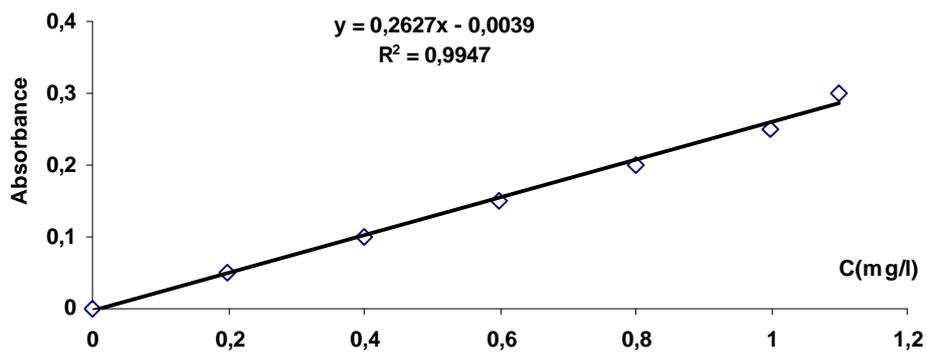


Figure A-8 : Courbe d'étalonnage du dithizonate de cobalt (560 nm)

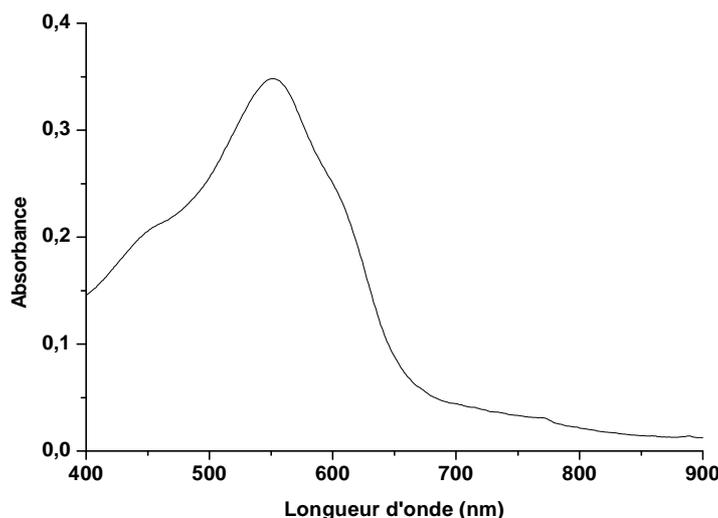


Figure A-9 : Spectre du dithizonate de cuivre dans le chloroforme

Annexe III3 Principes des techniques d'analyse et de caractérisation utilisées

Grace au développement de l'informatique et de l'électronique, les techniques d'analyse, qui ont pour objectifs la détermination qualitative et quantitative de la composition chimique d'un échantillon de matière ainsi que l'étude de ses différentes propriétés physico-chimiques, sont devenues de en plus précises et facilement accessibles. Dans ce qui suit, nous décrivons brièvement les principes des différentes techniques utilisées au cours de ce travail.

1- Techniques spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques ont pour objectif d'obtenir des informations qualitatives et/ou quantitatives sur l'échantillon à analyser en se basant sur les interactions entre la matière et un rayonnement lumineux. L'interaction matière – rayonnement peut donner lieu aux phénomènes d'absorption, de diffusion ou d'émission d'onde électromagnétique. L'absorption et la diffusion sont des phénomènes qui contribuent à l'affaiblissement d'un rayonnement traversant un échantillon de matière. L'émission est le phénomène observe lorsqu'un corps en équilibre thermique avec son environnement émet un rayonnement. Une onde électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν (en Hz) qui la relie à son énergie par la relation de Planck :

$$E = h\nu \quad (15)$$

Avec : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ j}\cdot\text{s}^{-1}$.

Elle est aussi définie par sa longueur d'onde λ (nm) ou son nombre d'onde σ (cm^{-1}) avec :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (16)$$

et

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad (17)$$

c : célérité de la lumière.

Dans le cas de la spectrométrie d'absorption, un rayonnement monochromatique incident d'intensité I_0 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 :

$$T(\%) = 100 \frac{I}{I_0} \quad (18)$$

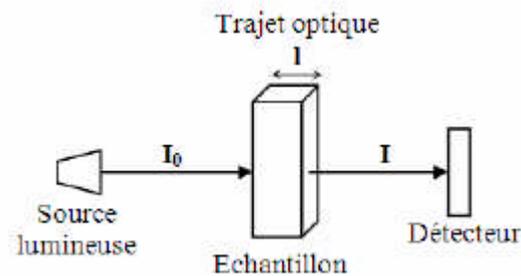


Figure A-10 : Absorption d'un rayonnement lumineux par un échantillon de matière.

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

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (19)$$

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

$$A = \sum_i \varepsilon_i l C_i \quad (20)$$

Avec :

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

C_i : la concentration de l'espèce i (mol. l⁻¹),

ε_i : le coefficient d'extinction molaire (l.mol⁻¹.cm⁻¹).

Le trace de l'absorbance ou de la transmission en fonction du nombre d'onde (ou de la fréquence) d'une radiation lumineuse ayant interagit avec un échantillon de matière constitue un spectre. Ces mesures sont effectuées à l'aide de spectromètres.

2- Diffraction des rayons X

Le principe de la DRX est basé sur la réflexion d'un faisceau monochromatique de rayons X par le réseau cristallin d'un échantillon de matière. Elle permet ainsi de déterminer les distances entre les plans réticulaires et, par mesure de l'élargissement des pics de diffraction, de remonter à la taille moyenne des cristallites. Le phénomène d'élargissement des pics est observé dans pour cristaux de faible taille tels que les nanocristaux et les composés amorphes ou mal cristallisés. La diffraction des rayons X par un matériau cristallisé est régie par la loi fondamentale de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = \lambda \quad (21)$$

avec d_{hkl} est la distance interarticulaire, θ l'angle de diffraction (angle de Bragg), λ la longueur d'onde des rayons X, et h, k et l sont les indices de Miller (intersection du plan réticulaire avec, respectivement les axes x, y et z d'un repère orthonormé). Cette réflexion par les plans réticulaires se fait en accord avec les lois de Snell-Descartes

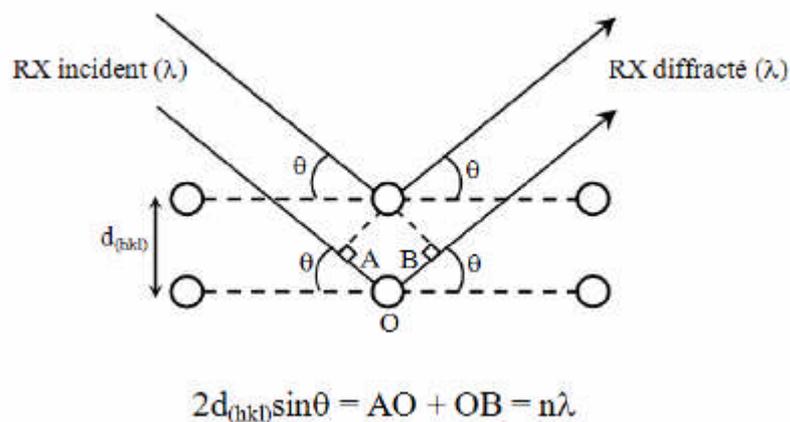


Figure A-11 : Principe de diffraction de rayons X, lois de Snell-Descartes

3 - Thermogravimétrie

La caractérisation d'un matériau peut être effectuée par l'étude de ses propriétés Physicochimiques en fonction de la température et du temps. C'est l'objet des différentes techniques d'analyse thermique qui sont la calorimétrie, l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'instrumentation d'analyse thermique est constituée d'une enceinte et son programmeur qui permettent de chauffer l'échantillon selon une loi requise, un capteur mesurant la propriété recherchée et des auxiliaires de capture de température, d'acquisition, de traitement et de stockage de l'information. L'ATG est une

technique expérimentale qui permet la caractérisation d'un matériau par mesure en continu de la variation de sa masse lorsque celui-ci est soumis à un changement de température. Ainsi, la calibration porte sur la masse, la température et le temps. L'enceinte de chauffage permet à la fois le chauffage proprement dit de l'échantillon et l'isolation de l'atmosphère contrôlée. Le four est construit autour d'une résistance électrique (platine, tungstène, etc.). Le contrôle de l'atmosphère nécessite une séparation entre l'élément chauffant et la chambre de l'échantillon à l'aide d'un matériau tel que le quartz pour des températures allant jusqu'à 1200°C, l'alumine (jusqu'à 1800°C) ou le graphite au-delà de 1800°C. La mesure de température est réalisée à l'aide d'un thermocouple ou d'une sonde de platine. La mesure de la masse, quant à elle, est effectuée à l'aide d'une balance spécialement conçue pour ce type d'analyse. La mesure des pertes de masse lors de la décomposition de l'échantillon en fonction de la température et du temps permet d'obtenir des informations utiles telles que la quantification de perte en solvant (déshydratation) ou en matière organique à partir d'un échantillon solide, ainsi que les coordonnées (température et temps) où les différentes décompositions ont eu lieu. Dans certains cas, l'instrument d'ATG est couplé à un spectromètre de masse ou IR pour l'analyse des gaz de décomposition. Ainsi, peut-on déterminer les différentes réactions se produisant lors du traitement thermique.

4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est conçu pour l'étude des surfaces et l'analyse chimique de matériaux massifs. Le microscope utilisé est de type ESEM XL30 Philips à filament de tungstène. L'appareil fonctionne suivant deux modes :

- mode conventionnel qui est utilisé pour l'analyse des échantillons conducteurs (métaux et alliages ...).
- le mode environnemental utilisé dans le cas des échantillons isolants (céramiques, végétaux,....)

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon (les électrons sont accélérés par une tension variant de 1 à 30KV). L'interaction du faisceau avec l'échantillon produit différentes émissions de particules : électrons ou RX. L'appareil est couplé à un système complet de microanalyse EDSX (energy dispersive X-ray spectroscopy) qui permet des analyses qualitatives et quantitatives ponctuelles des échantillons (profils de concentration, cartographie).

Références bibliographiques

- [1] J. BAUDOIN, P. JOBERD et J. MOLINE. Les troubles pulmonaires chez les ouvriers de l'industrie des métaux durs. *Revue française des maladies respiratoires*. 3(1975)343-362.
- [2] HARTEMANN P. Contamination des eaux en milieu professionnel .EMC-Toxicologie-Pathologie. 1 (2004).63-78
- [3] STOCKER A. P.SCHRAMMEL, A. KETTTRUP , E. BENGSCHE. Trace and mineral elements in royal jelly and homeostatic effects. *Journal of trace elements in medicine biology*. 19. (2005)
- [4] DEGREMONT .Mémento Technique de l'Eau. Tomes 1 et 2 (2005).
- [5] I. GUILLAUME H. CONSTANT, J.-C. LEMAIRE, G. VALENSI, J. BRISOU. Rôle de certaines bactéries dans la corrosion du cuivre, du nickel et zinc en milieu doux et marin. *Electrochimica Acta*. 15(1970) 1445-1454
- [6] STEVEN S. ZUMDAHL .Chimie Générale. Traduction de la 4^e édition Américaine. De Boeck Universités. Paris Masson (2002).
- [7] C. HEJL GARCIA. C. VRIGNAUD, C.GARCIA, F. CEPP. Du gène à la maladie : les anomalies des transporteurs de cuivre. *Pathologie Biologie*. 57(2009)272-279.
- [8] YADAV S. K. Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role glutathione and phytochelalins in heavy metal stress tolerance of plants. *South Africa journal of botany*. 76 (2010)167-179.
- [9] T. M. FLORENCE.K.J. PEWELL, J.L. STAUBER et R.M. TOWN. Toxicity of lipid – soluble copper (II) complexes to the marine diatom nitzschia closterium: Amelioration by humic substance. *Water Research*. 26(1992)1187-1193.
- [10] Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité .Cobalt, Cobaltous nitrate, Carbonate, sulfate, Fluoride, Chloride, Oxide, and Monosulfate. HAMILTON. (2000)
- [11] KIRK-OTHEMER. Encyclopaedia of Chemical Technology 4^e ed.Vol.6.John Wiley and Sons (1993)760-793
- [12] International Agency of Recherche on Cancer .Monographs on the evaluation of carcinogenic. Risks to Humans.vol.52.Lyon.1991
- [13] A. LEONARD et R. LAUWERYS. Mutagenicity, carcinogenicity of cobalt metal and cobalt compounds. *Mutation Research*.239 (1990)17-27
- [14] LAUWERYS R. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles.4^e éd. Paris. Masson. 1999
- [15] J.F.BLAIS, S.DUFRESNE et G.MERCIER. Etat du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents technologiques. *Revue des sciences de l'eau*12/4(1999)687-711
- [16] BOEGLIN J.C. pollution industrielle de l'eau. Caractérisation, classification, mesure. Technique de l'ingénieur. *Traité de génie des procédés*.1999.
- [17] journal officiel de la république algérienne n°26 du 23 avril 2006.
- [18] S.E. CHITOUR. Chimie des surfaces. Vol. II ed.OPU.1992.
- [19] C. S. VIMAL, I. D. MALL et I. M. MISHR. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash(BFA) and rice husk ash(RHA).*Chemical Engineering Journal*32(2007)267-278
- [20] A. SINGH D.KUMAR et J. P. GAUR. Removal of Cu (II) and Pb (II) by pithophora oedogonia: Sorption, desorption and repeated use of the biomass. *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008)1011-1019
- [21] H. DUYGU OZROY et H. KUMBUR. Adsorption of Cu (II) ions on cotton Boll. *Journal of Hazardous Materials*.136 (2006)911-916.

- [22] G. FUAT, H.YAKUT et G.TOPAL. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn (II), Ni (II), Zn (II) and Co (II) from aqueous solution by black carrot(*Daucus carota* L) residues.153(2008)1275-1287
- [23] F. A. BATZIAS et D.K. SIDIRAS. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH. *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007)668-679
- [24] J.M. RANDALL, E.HAUTALA et G.M.DONALD. Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *Journal of Applied Polymer Science*. 22(1978)379-387
- [25] S. BOSINCO, J.ROUSSY, E.GUIBAL et P.LE CLOIREC. Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob. *Environmental Technology* 17(1996)55-62
- [26] V.M. DRONNET C.M.G.C. RENARD, M.A.V. AXELOS et J.F.THIBAUT. Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate polymer*.34 (1997)73-82
- [27] S. CHATERJEE, R.K.ASTHANA, A.K.TRIPATHA et S.P. SINGH. Metal removal by selected sorbents. *Process Biochemistry* 31(1996) 457-462
- [28] M. AJMAL, H.K.AKHTAR, S.AHMED et A.AHMED. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research* 32(1998)3085-3091
- [29] M. MORITA, M. HIGACHI et I. SAKATA. Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. *Journal of Applied Polymers Science*. 34(1987)1013-1023
- [30] R. SALIBA, H.GAUTHIER, R.GAUTHIER, J.P.MEILLE et M.PETIT RAMEL. Utilisation d'écorces d'eucalyptus pour la dépollution des métaux lourds. *Journal of Applied Polymers Science* (2001)242-245.
- [31] N.MEUNIER, J.LAROULANDIE, BLAIS J.F et R.D.TYAGI. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresource Technology*. 90(2003)255-263
- [32] R. SALIBA, H.GAUTHIER, R.GAUTHIER, J.P.MEILLE et M.PETIT RAMEL. Utilisation d'écorces d'eucalyptus pour la dépollution des métaux lourds. *Journal of Applied Polymers Science*. (2000)1624-1631
- [33] X.GUO, S.ZHANG et S-Q.SHAN. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*. 151(2008)134-141
- [34] BAILLIEZ S. Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique: Processus cinétiques et transfert thermique. Thèse de doctorat. Ecole doctorale Chimie Lyon. (2003)
- [35] F. FERNANE, M.O.MECHERRI, P.SHARROCK, M.HADIOUI, H.LOUNICI et F.FEDOROFF. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxyapatite particles. *Journal of Hazardous Materials*. 59(2008)554-559
- [36] S. WUYTS, D.E. DE VOS DIRK, F.VERPOORT, D.DEPLA et P.A.JACOBS. A heterogeneous Ru-hydroxyapatite catalyst for mild racemization of alcohols, *Journal of Catalyse*. 219 (2003) 417-424.
- [37] J. BOISSON, A.RUTTENS, M.MENCH et J. VANGRONSVELD . Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation, *Environment Pollution*. 104 (1999) 225-233.
- [38] K.C. PRANAV, S.S.CHANDRA et V.MISRA. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite), *Chemosphere* 64 (2006) 1109-1114
- [39] G. BEZZI, G.CELOTI, E.LANDHI, T.M.G.LA TORRETTA et I.SOPYAN. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Journal of Applied Polymers Science* 78 (2003) 816-824.

- [40] A.TAS CUNEYT. Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders. *Journal of European Ceramic Society*. 20 (2000) 2389-2394.
- [41] L. CHANGSHENG, Y. HUANG, W. SHEN et C. JINGHUA. Kinetics of hydroxyapatite precipitation at pH 10 to 11. *Biomaterials*. 22 (2001) 301-306.
- [42] S. LAZIC, J.KATANIC-POPOVIC, S.ZEC et N.MILJEVIC. Properties of hydroxyapatite crystallized from high temperature alkaline solutions. *Journal of Crystal Growth*. 165(1996) 124-128
- [43] G. BEZZI, G.CELOTTI, E.LANDHI, T.M.G.LA TORRETTA, I.SOPYAN et A.TAMPIERI. A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Material chemistry and physics* 78(2003) 816-824.
- [44] J.C. Elliott, R.M.WILSON et S.DOWKER. Apatite Structures. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data Advances in X-ray Analysis*, Volume 45(2002)
- [45] HADOUÏ. M. Synthèses d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat.2007.Université Paul Sabatier. France.
- [46] F. MONTEIL-RIVERA et M.FEDOROFF. Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions. *Encyclopaedia of Surface and Colloid Science* (2002) 5700 - 5725.
- [47] Y. TASUSHI, T.SUZUKI et H.ARAI. A Study of Equilibrium and Mass Transfer in Processes for Removal of Heavy-Metal Ions by Hydroxyapatite. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 21 (1998) 98-100.
- [48] Y. TASUSHI et H.ARAI. Removal of coexisting Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from water by addition of hydroxyapatite powder, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23 (1990) 75-80.
- [49] Xu YUPING, W.FRANKLIN et J.SCHWARTZ TRAINA. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite Surfaces. *Environ. Sci. Tech.* 28 (1994) 1472-1480
- [50] F. FERNANE, M.O.MECHERRI, M.HADIOUI, H.LOUNICI et Z.HARRACHE. Kinetic and sorption isotherms of Cadmium, Copper and Nickel ions on two synthetic hydroxyapatites. *Journal de la société Algérienne de Chimie*.16-2 (2006)127-138.
- [51] T. SUZUKI, K.ISHIGAH I et M.MIYAKE. Synthetic hydroxyapatite as inorganic cation exchanger: Part 3. Exchange Characteristics of Lead Ions (Pb^{2+}). *Japan Chemical Society*. 80 (1984) 3157-3165.
- [52] A.YASAKAWA, T.YOKOYAMA, K.KANDORI et T.ISHIKAWA. Reaction of calcium hydroxyapatite with Cd^{2+} and Pb^{2+} ions. *Colloids and surface*. 299(2007)203-208
- [53] J.NAVARRO PEDRONO, GOMEZ.I, R.MORAL et J.MATAIX. Improving the agricultural value of a semi-arid soil by addition of sewage sludge and almond residu. *Agriculture, ecosystems and environment*.58 (1996)115-119
- [54] Food and Agriculture Organisation of the United Nations. <http://faostat.fao.org/>
- [55] DENIS Baise. *Guide des analyses courantes en pédologie*. INRA. Techniques Pratiques.2000
- [56] BULUT Y et Z.TEZ. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond. *Journal of Hazardous Materials*.149 (2007)35-41.
- [57] X.GUO, S.ZHANG et X.Q.SHAN. Adsorption of metal ions on lignin (II). *Journal of Hazardous Materials*.151 (2008)134-142
- [58] X. ALIBES ROVIRA. et C. DEMARQUILLY Tables of nutritive and feeding value of forage. *Animal Nutrition*.1977.
- [59] J.KALOUSTIAN, A.M.PAULI et J.PASTOR. Caractérisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses dérivés estérifiés. *Journal of Thermal Analysis* 46(1996)91-104

- [60] J.KALOUSTIAN, A.M.PAULI et J.PASTOR. Etude comparative par analyse thermique et chimique de quelques végétaux méditerranéens. *Journal Thermal analysis*.50(1997)795-805
- [61] Jaques Henry WEIL. *Biochimie générale*.10^e édition.2000.
- [62] K.J.QUELCH, R.A.MELICH, P.J.BINGHAM et S.M.MERCURI. Chemical composition of human bone. *Archives of oral biology*. 28(1983)665-674
- [63] S. BAILLIEZ et N.NZIHOU. The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, vol. 98(2004)141–152,
- [64] S. BAILLIEZ, N.NZIHOU, E.BECHE et G.FLAMANT. Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent. *Process Safety and Environment Protection*.82 (2004)175-180
- [65] Duc Myriam. 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. (2002)
- [66] A. AHMADPOUR, M.TAHMASBI, T.ROHANI BUSTAMI et J.AHMED BESHARATI. Rapid removal of cobalt ion from aqueous solutions by almond green hull. *Journal of Hazardous Materials*.166 (2009)925-930
- [67] H.AYDIN, A. BULUT et C.YERLIKAYA. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-adsorbents. *Journal environment manag.* 87 (2008) 37-45
- [68] A. KOGEJ et A. PAVKO laboratory experiments of lead biosorption by self immobilized rhizopus nigricans pellets in the batch stirred tank reactor and the packed bed column. *Chem. Biochem. Eng.*(2001)75-79
- [69] S. DIMOVIĆ, I.SMICIKLAS, I.PLEKAS, D.ANTONOVIC et M.MITRIC. Comparative study of differently treated animal bones for Co²⁺ removal. *Journal of Hazardous Materials*. 164(2009) 279-287
- [70] Didier ASTRUC. *Chimie organique métallique*. Collection Grenoble sciences. BARNEOUD. Septembre 2000
- [71] T. UEMURA et S.MIYAKAWA. Étude spectroscopique des complexes métalliques du diphénylcarbazone. *Bulletin de la société chimique du japon*.1949.vol.22.n°3.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة ادمصاص الكاتيونات Cu^{2+} و Co^{2+} على مواد طبيعية (قشرة اللوز و عظام البط) و اصطناعي (هيدروكسيباتيت). المواد المستعملة ميزت باستعمال تقنيات تحليل مختلفة (أشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، مجهر الكتروني و تحليل حراري). درسنا تأثير عدة معايير تجريبية (مدة التلامس، درجة الحموضة، حجم الحبيبات، التركيز الابتدائي، كيفية التلامس...) على مدى تخفيض تركيز الشوارد Cu^{2+} و Co^{2+} في المحاليل المائية. الشوارد المعدنية معايرة باستعمال القياس الطيفي. بينت المواد المستعملة قدرتها على تثبيت الكاتيونات ثنائي التكافؤ Cu^{2+} و Co^{2+} .
كلمات البحث : المعادن الثقيلة تطهير ، قشور اللوز ، هيدروكسيباتيت، الادمصاص.

RESUME

Le but de ce travail est l'étude de la sorption des cations Cu^{2+} et Co^{2+} sur des matériaux naturels (mouture de coquilles d'amandes et poudre d'os de canard) et synthétique (hydroxyapatite). Les matériaux utilisés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse (IR, DRX, MEB et analyse thermique). Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres opératoires (temps de contact, granulométrie des grains, concentration initiale, mode de contact batch ou continu...) sur le taux de réduction de la concentration des ions Cu^{2+} et Co^{2+} en solutions aqueuses. Les cations métalliques sont dosés par spectrophotométrie. Les matériaux utilisés ont prouvé leurs capacités à fixer les cations divalents Cu^{2+} and Co^{2+} .

Mots clés : métaux lourds, décontamination, coquilles d'amande, hydroxyapatites, sorption

ABSTRACT

The main of this work is to study the sorption of cations Cu^{2+} and Co^{2+} on natural materials (grinding almond shell and bone meal duck) and synthetic (hydroxyapatite). The materials are characterized by different analytical techniques (IR, XRD, SEM and thermal analysis). We studied the influence of several operating parameters (contact time, initial concentration, batch or continuous mode...) on the rate of reduction by sorption of amount of Cu^{2+} and Co^{2+} ions in aqueous solutions. The concentrations of metal cations were determined by spectrophotometry. The materials used have proven their ability to fix the divalent cations Cu^{2+} and Co^{2+} .

Key words: heavy metals, decontamination, almond shells, hydroxyapatite, sorption.